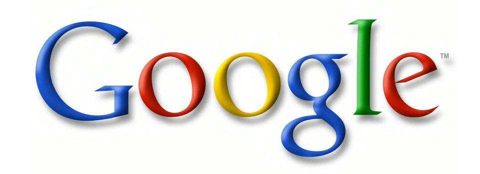
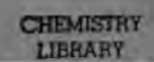



UC-NRLF
B 3 959 072


CHEMISTRY
LIBRARY









Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, M. Berthelot-Paris, G. Bodländer-Braunschweig, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, L. Mond-London, W. Nernst-Göttingen, A. Piccini-Florenz, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. W. Bakhuis Roozeboom-Amsterdam, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, G. Tammann-Dorpat, T. E. Thorpe-London, A. Werner-Zürich, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Richard Lorenz in Zürich und **F. W. Küster** in Clausthal.

Sechsundzwanzigster Band.



Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1901.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 5. Januar 1901.

Heft 2.

Ausgegeben am 18. Januar 1901.

Heft 3.

Ausgegeben am 12. Februar 1901.

Heft 4.

Ausgegeben am 9. März 1901.

Heft 5.

Ausgegeben am 25. März 1901.

Litteraturübersicht.



Studien über kathodische Polarisation und Depolarisation.[1]

Von

Erich Müller.

I. Einleitung.

Die Darstellung chemischer Verbindungen auf elektrolytischem Wege hat sich mit Erfolg in solchen Fällen durchführen lassen, wo es sich darum handelt, Reduktionen oder Oxydationen zu bewerkstelligen. Ganz besonders scheint die Reduktion durch Elektrolyse berufen zu sein, speziell bei präparativen Arbeiten überall da die bisher allgemein übliche, mit rein chemischen Mitteln bewirkte zu verdrängen, wo die letzteren in einer Kombination von Metall und Säure oder Base bestehen, weil sie durch diese rein chemische Reduktion bedingte, oft lästige und schwierige Trennung des gelösten Metalls vom Reaktionsgemisch bei der elektrolytischen Reduktion wegfällt.

Die Stelle, wo bei der Strombewegung der Übertritt positiver Elektrizität vom Metall zum Elektrolyten erfolgt, die Anode, ist der Ort, wo sich Oxydationsvorgänge vollziehen, während an dem Metall, wo die positive Elektrizität den Elektrolyten verläfst, resp. die negative eintritt, die Kathode der Platz ist, wo sich Reduktionen abspielen.

Aus diesem Grunde ist die Anode aber gleichzeitig Lösungselektrode für Metalle, während an der Kathode Metalle ausgefällt werden. Da es nun gerade wesentlich ist, ein Inlösunggehen von Metall zu vermeiden, so sind wir bei der Wahl der als Anode bei Oxydationsvorgängen zu benutzenden Metalle auf die wenigen beschränkt, die anodisch nicht angegriffen werden, während uns zur Verwendung als Kathode eine weit gröfsere Zahl von Metallen zur Verfügung steht.

---

[1] Zur Habilitation an der Kgl. S. Technischen Hochschule zu Dresden eingereicht am 21. Juli 1900.

Man könnte nun von vornherein der Ansicht sein, dafs es für den Verlauf einer elektrolytischen Reduktion gleichgültig sei, welches Metall man zur Kathode wählt, solange die Metalle dabei intakt bleiben. Merkwürdigerweise hat sich jedoch herausgestellt, dafs dies nicht der Fall ist.

Ulsch[1] giebt an, dafs sich bei der Elektrolyse verdünnter Salpetersäure oder saurer Salpeterlösungen an Platinkathoden kein Ammoniak bildet, wohl aber wenn man dem Elektrolyten Kupfersulfat[2] zusetzt, indem sich dabei an der Kathode Kupfer ausscheidet. Vortmann[3] hat hierauf ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure gegründet, und Ulsch[4] hat dieses zu einem sehr exakten gestaltet, indem er als Kathode eine vor der Benutzung geglühte und in kaltem Wasser abgeschreckte Kupferspirale verwandte.

Foerster[5] fand, dafs Alkali-Chlorat in neutraler Lösung elektrolytisch an Eisen stark, an Kobalt schwach reduziert wird, während an einer grofsen Zahl anderer Metalle eine Reduktion fast völlig ausblieb. A. L. Voege[6] erstreckte die Untersuchung der elektrolytischen Reduzierbarkeit des Chlorats auch auf saure Lösungen und fand, dafs in solchen die Reduktion am Zink gröfser als am Cadmium, an diesem wieder gröfser als am Platin sei.

Elbs[7] erreichte bei der Elektrolyse alkoholisch saurer Nitrobenzollösungen an einer Zinkkathode reichlichere Anilinbildung als an einer solchen aus Platin. Ebenso stellte er fest, dafs bei der Elektrolyse einer essigsauren Lösung von Nitrobenzol an einer Kathode aus Blei weit bessere Ausbeuten an Anilin sich erzielen lassen, als an einer solchen aus Platin.

Ich selbst[8] zeigte, dafs man bei der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffsalzen die Reduktion der anodisch gebildeten Oxydationsprodukte durch einen sehr geringen Zusatz von chromsaurem Kali fast völlig verhindern kann, und sprach unter anderem die Vermutung aus, dafs diese Erscheinung möglicherweise darauf

---

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **3**, 546.
[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **30**, 11.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, 2798.
[4] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **3**, 546.
[5] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4**, 386.
[6] *The Journal of physical Chemistry* **3** (1899), 577.
[7] *Chemiker-Ztg.* **17**, 209. — *Zeitschr. f. Elektrochem.* **2**, 473.
[8] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **5**, 469.

zurückzuführen sei, dafs sich Chrom in geringer Menge abscheidet und durch seine spezifische Metallnatur die Vorgänge an der Kathode beeinflufst.

Weiter verdienen hier Erwähnung die Arbeiten von Binz und Hagenbach,[1] welche sich mit der Reduktion des Indigotins an Zinkkathoden befassen und auch die Reduktion verschiedener Farbstoffe an Kupfer-, Platin-, Zink-, Blei- und Quecksilberkathoden studieren. Über die Art der Wirkungsweise der verschiedenen als Kathode verwendeten Metalle sind die mannigfachsten Theorien aufgestellt worden, deren Zweckmäfsigkeit sich aber gröfstenteils nur an einzelnen speziellen Fällen hat erweisen lassen.

Eine Zusammenstellung der verschiedenen Erklärungsversuche findet sich bei Binz und Hagenbach,[2] und eine ausgezeichnete kritische Betrachtung einiger der aufgestellten Theorien bei Haber.[3] Ich möchte daher hier auf eine Wiedergabe verzichten und auf die betreffenden Stellen verweisen.

Dem Verlangen, einen Beitrag zu der Kenntnis allgemeiner Gesetzmäfsigkeiten zu liefern, nach denen sich das Verhalten der verschiedenen Metalle bei ihrer Verwendung als Kathode bei elektrolytischen Reduktionen regelt, ist die vorliegende Arbeit entsprungen. Es war für dieselbe folgender Gedankengang leitend.

II. Theoretisches.

Haber[4] hat schon früher einen sehr beachtenswerten Weg angebahnt, um in dem damals noch wenig erforschten Gebiete der elektrolytischen Reduktionserscheinungen allgemeine Gesetzmäfsigkeiten erblicken zu können — und er hat seine Ansicht auch neuerdings vertreten[3] —, indem er das Potential der Kathode mit dem an ihr sich vollziehenden Verlaufe einer elektrolytischen Reduktion in engste Beziehung setzte.

Die Anregung zu diesem Gedanken, der allgemeiner gefafst irgend eine an einer Elektrode sich abspielende Reaktion mit dem Potential in ursächlichen Zusammenhang bringt, war durch die von Nernst entwickelte Theorie der galvanischen Elemente und durch deren weiteren Ausbau gegeben.

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1899**, 261.
[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **1899**, 261.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **32**, 255.
[4] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4**, 506.

Nach dieser läfst sich die einen Strom treibende Kraft im wesentlichen darstellen als Summe zweier an den beiden Polen eines Elementes, also an den Berührungsstellen von Metall und Flüssigkeit auftretenden Einzelkräfte. da man praktisch diejenigen an der Berührungsstelle von Metall und Metall oder Flüssigkeit und Flüssigkeit vernachlässigen kann.

Greifen wir aus der grofsen Zahl der denkbaren Formen galvanischer Elemente diejenigen heraus, welche sich dadurch aufbauen, dafs zwei verschiedene Metalle in Berührung sind mit den Lösungen ihrer Salze, also diejenigen des Danielltypus, so sind es zwei Faktoren. welche an einem Pole die Grösse und Richtung einer solchen Einzelkraft bestimmen: der osmotische Druck der in Lösung befindlichen Ionen und der Lösungsdruck der Metalle.

Dafs den Ionen, die wir als mit einer elektrischen Ladung behaftete Atome oder Atomkomplexe auffassen können, gleich den Molekülen eine selbständige Existenz in Lösung und demzufolge ein ihrer Konzentration entsprechender osmotischer Druck zukommt, hat man mit Notwendigkeit aus dem abnormen Verhalten der Elektrolyte bei der Molekulargewichtsbestimmung gefolgert. Aus dem letzteren und aus der elektrischen Leitfähigkeit einer Elektrolytlösung kann man die Konzentration resp. den ihr proportionalen osmotischen Druck der Ionen bestimmen.

Den Lösungsdruck der Metalle hat man nicht messen können. Er kann daher nicht als eine naturwissenschaftliche Thatsache angesehen werden, sondern man kann nur sagen. die Metalle verhalten sich so, als ob sie ihn übten.[1]

Auch ein Salz, welches sich im Wasser löst, hat einen bestimmten Lösungsdruck. Diesem wird so lange nachgegeben, d. h. es wird so lange Salz in Lösung gehen, bis der osmotische Druck der in Lösung befindlichen Salzmoleküle dem Lösungsdruck des festen Salzes das Gleichgewicht hält. Hierbei gehen gleiche Äquivalente Base und Säure in Lösung, und da an ihnen die gleichen Ladungen positiver und negativer Elektrizität haften, so kann es zu einer Störung des elektrischen Gleichgewichts nicht kommen.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn ein Metall in Lösung geht. Dies kann nur geschehen, wenn eine positive Ladung mitgeführt wird, und es ist ersichtlich, dafs hierdurch am Orte des Lösungsvorganges das elektrische Gleichgewicht gestört wird.

[1] Grundrifs der Techn. Elektrochemie von Dr. F. Haber. S. 98. Anm.

Wenn man ein Stück Zink in neutrale Zinksulfatlösung taucht, so wird man, trotzdem das Zink einen Druck in die Lösung hinein übt, keine Lösung des Metalls beobachten können. Der Grund hierfür wird in dem Umstande gefunden, dafs positiv geladene Zinkionen aus dem Zinkmetall nur dann in Lösung gehen können, wenn auf dem Metall selbst der gleiche Betrag an negativer Ladung auftritt. Die letztere aber wird die positiv geladenen Ionen durch elektrostatische Anziehung festhalten. Da freie Elektrizitäten nirgends in grofser Menge auftreten können, an den Ionen aber bedeutende Ladungen haften, so wird der Vorgang des Inlösunggehens bereits ein Ende erreichen, wenn nur aufserordentlich geringe Mengen von Metall in Lösung gegangen sind.

Positive und negative Ladungen werden sich also an dem Metall wie an den Belegungen eines Kondensators gegenüberliegen, eine elektrische Doppelschicht bilden.

Für den Zustand, in dem sich ein Metall in Berührung mit der Lösung seines Salzes befindet, hat Nernst auf Grund osmotischer Betrachtungen den mathematischen Ausdruck gefunden

$$1) \qquad \pi = RT \ln \frac{P}{p},$$

in welchem R die bekannte Gaskonstante, T die absolute Temperatur, P der Lösungsdruck des Metalls, p der osmotische Druck der Metallionen und n die Wertigkeit der letzteren ist.

Dieser Ausdruck ist das, was man unter Potential versteht.

Aus der Formel ist ersichtlich für Metalle π positiv, wenn $P > p$, und negativ, wenn $p < P$, und weiter ist im ersteren Falle bei konstantem p das Potential um so positiver, je gröfser P, der Lösungsdruck des Metalls, ist.

Wenn wir den Fall festhalten, dafs ein Metall in die Lösung seines Salzes taucht, so können wir unter allen Umständen π als eine Druckgröfse auffassen. Schichten wir zwei Lösungen verschiedener Metallsalze übereinander, tauchen in beide die zugehörigen Metalle, so findet. wenn an ihnen π einen verschiedenen Wert hat, bei einer metallischen Verbindung aufserhalb der Flüssigkeit ein Ausgleich des Druckunterschiedes statt. Dieser Ausgleich ist das, was wir unter galvanischem Strom verstehen.

Für die Betrachtung der elektrolytischen Reduktion, bei der der Wasserstoff eine Hauptrolle spielt, ist es nun von Wichtigkeit, dafs wir auch gewissen elementaren Gasen einen ihnen eigentümlichen

Lösungsdruck zuschreiben können, d. h. dafs auch sie die Fähigkeit besitzen, Ionen mit einem bestimmten Druck in die Lösung zu senden.

Diese Fähigkeit schliefst die Möglichkeit in sich, auch elementare Gase elektromotorisch zur Wirksamkeit zu bringen.

So gelingt es z. B., eine Wasserstoffelektrode herzustellen, wenn man ein platiniertes Platinblech halb in eine wässerige Lösung und halb in eine Atmosphäre von Wasserstoff bringt.

Da in jeder wässerigen Lösung, sei es der einer Base, einer Säure oder eines Salzes, Wasserstoffionen enthalten sind und für den Wert des Potentials neben dem Lösungsdruck des Wasserstoffs nur diese in Betracht kommen, so wird das Potential einer solchen Elektrode durch denselben mathematischen Ausdruck gegeben, der oben für die Metalle angeführt ist. Er lautet in diesem speziellen Falle, wenn wir mit C_H die Konzentration des Wasserstoffs, bezw. seinen Lösungsdruck, mit c_H den osmotischen Druck oder die diesem proportionale Konzentration der Wasserstoffionen bezeichnen,

$$2) \qquad \pi_1 = RT \ln \frac{C_H}{c_H}.$$

Während nun der Lösungsdruck eines kompakten Metalls bei konstanter Temperatur eine unveränderliche Gröfse ist, gilt nicht das Gleiche für die Gase. Bei ihnen wächst derselbe mit dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Die Beziehung, welche zwischen Gas- und Lösungsdruck besteht, läfst sich wie folgt ermitteln, wenn man die E.K. einer Kette berechnet, die zusammengesetzt ist aus zwei in eine wässerige Lösung tauchende Elektroden, von denen die eine Wasserstoff vom Drucke p, die andere Wasserstoff vom Drucke p_1 enthält.[1]

Die Arbeit, welche geleistet wird, wenn man eine Grammmolekel H_2 umkehrbar von p zu p_1 bringt, ist

$$3) \qquad RT \ln \frac{p}{p_1}.$$

Da eine Gr.-Mol. zwei einwertige Ionen liefert, so ist die hierbei zu gewinnende elektrische Energie

$$4) \qquad 2\,\varepsilon_0\,\pi.$$

[1] Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 134 (1. Aufl.).

Mithin ist die E.K. einer solchen Kette

5) $$\pi = \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1}.$$

Bezeichnen wir den Lösungsdruck des Gases, welches sich unter dem Drucke p befindet, mit P, denjenigen des Gases unter dem Drucke p_1 mit P_1, so ist es bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration c_H die E.K. der Kette

6) $$\pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{c_H} - \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P_1}{c_H} \text{ oder } \pi = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{P_1}.$$

Mithin ist

7) $$\frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{p}{p_1} = \frac{RT}{\varepsilon_0} \ln \frac{P}{P_1} \text{ oder } \frac{1}{2} \ln \frac{p}{p_1} = \ln \frac{P}{P_1} \text{ oder } \frac{p}{p_1} = \frac{P^2}{P_1^2}.$$

Es verhalten sich also die Gasdrucke wie die Quadrate der Lösungsdrucke, bezw. der Lösungsdruck eines Gases wächst proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck. Für das Potential einer Wasserstoffelektrode fanden wir oben den Ausdruck

2) $$\pi_1 = RT \ln \frac{C_H}{c_H}.$$

Setzen wir das Potential, welches Wasserstoff von Atmosphärendruck bei normaler H-Ionenkonzentration zeigt, = Null, dann mufs, wie aus der Formel hervorgeht, mit steigendem Gasdruck bei ungeänderter H-Ionenkonzentration auch das Potentiaal der Wasserstoffelektrode positiver werden.

Potential und Lösungsdruck eines Gases sind also in der Weise miteinander verknüpft, dafs je positiver das erstere ist, um so gröfser mufs der letztere sein und umgekehrt.

Je gröfser nun der Lösungsdruck eines Gases ist, um so gröfser ist die Konzentration der bei seiner Bethätigung auftretenden Ionen. Da nun wiederum, wenn wir den Wasserstoff als Beispiel eines Gases herausgreifen, die Reducktionsenergie um so gröfser sein wird, in je gröfserer Konzentration derselbe an einer Stelle auftritt, so besteht zwischen Potential und Reduktionsenergie die Beziehung, dafs letztere um so gröfser sein wird, je positiver das Kathodenpotential ist.

Galvanische Elemente, bei denen die beiden Pole durch Gase verschiedenen Druckes gebildet werden, sind nicht gemessen worden. Eine Prüfung der hier angestellten theoretischen Betrachtungen auf ihre Brauchbarkeit gestattet aber ein Vergleich der verschiedenen

rein chemischen Reduktions- und Oxydationsmittel. Sie stehen uns was ihre Stärke anlangt, in den verschiedensten Abstufungen zur Verfügung. Im Sinne unserer obigen Anschauung können wir hier die Annahme machen, dafs in ihnen der Wasserstoff oder Sauerstoff unter verschiedenem Druck enthalten ist, bezw. dafs sie sich so verhalten, als ob dies der Fall wäre. Dann mufs aber auch die oben angezogene Beziehung zwischen Potential- und Reduktions- bezw. Oxydationsenergie bestehen, wenn wir sie elektromotorisch zur Wirksamkeit bringen.

Das letztere gelingt, wenn man ein platiniertes Platinblech mit der Lösung eines Reduktions- bezw. Oxydationsmittels umgiebt. Mifst man das Potential einer solchen Elektrode, so ergiebt sich in der That, dafs dasselbe um so positiver ist, ein je stärkeres Reduktionsmittel, und um so negativer, ein je stärkeres Oxydationsmittel wir verwenden, so dafs den obigen theoretischen Betrachtungen nichts wesentliches im Wege steht.

Ein bestimmtes Potential an einem Metall in einer Lösung gegebener Zusammensetzung läfst sich nun in gewissen Fällen auf zweierlei Weise herstellen. Tauche ich ein Kupferblech in eine Lösung von Kupfersulfat, so besteht an demselben ein bestimmtes Potential, welches durch die Formel

$$\pi_3 = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{Cu}}{c_{Cu}} \tag{8}$$

gegeben ist.

Hier bedeutet C_{Cu} den Lösungsdruck des Kupfers, c_{Cu} die Konzentration der *Cu*-ionen.

Das gleiche Potential kann ich aber auch herstellen, wenn ich vermittelst zweier Platinbleche durch die gleiche Lösung vermöge einer äufseren E.K. Strom treibe.

Wenn ich durch allmählich steigende E.K. an der Platinelektrode, welche den Übertritt der negativen Elektrizität in die Lösung vermittelt und welche im unpolarisierten Zustande negativer ist als Kupfer in Kupfersulfat, zu demselben Potential π_3 gelangt bin, dann scheidet sich Kupfer aus, und es ist der Zustand in beiden Fällen der gleiche, nämlich der durch die obige Formel gegebene.

Tauche ich andererseits ein platiniertes Platinblech z. B. in *n*-Schwefelsäure und füge dazu eine reduzierende Verbindung, so nimmt das Metall ein bestimmtes Potential an. Stelle ich in derselben Weise wie oben vermittelst einer äufseren Stromquelle an

dem platinierten Platinblech in der von der reduzierenden Verbindung freien n-Schwefelsäure das gleiche Potential her, so habe ich an ihr denselben Zustand wie bei Gegenwart der reduzierenden Verbindung ohne äufsere E.K., und man kann schliefsen, dafs man in letzteren Falle an der Elektrode die gleiche reduzierende Wirkung auf reduzierbare Verbindungen erreichen kann, welche man mit dem reduzierenden Agens auf rein chemischem Wege zu bewerkstelligen imstande ist.

Dies sind die Betrachtungen, welche zu der Verknüpfung von Potential und Reduktionswirkung, wie sie Haber angestellt hat, führen; sie lassen sich, wie auch bereits zum Teil oben geschehen, natürlich auch für die Erscheinungen der Oxydation durchführen.

Unstreitig verdient diese Hypothese vor allen anderen Beachtung, schon weil sich durch sie Beziehungen zu den besser studierten Verhältnissen ergeben, die bei der Elektrolyse von Metallsalzlösungen eintreten.

Es wurde schon oben erwähnt, dafs man an einer Platinkathode in einer Kupfersulfatlösung Kupfer durch den elektrischen Strom zur Abscheidung bringen kann, wenn derselbe ein bestimmtes Potential erteilt ist. Ebenso hat es sich erweisen lassen, dafs zur elektrolytischen Ausfällung auch anderer Metalle ein bestimmtes Potential erforderlich ist, das bei gleicher Metallionenkonzentration um so tiefer gelegen ist, je gröfser die Haftintensität der Metalle ist.

Befinden sich in einer Lösung in äquivalenten Mengen zwei Metallsalze, deren Kationen verschiedene Haftintensität besitzen, so wird bei steigender polarisierender Kraft zunächst dasjenige Metall mit geringerer Haftintensität abgeschieden, und so lange dessen Entladungspotential nicht weit überschritten, dasjenige des Metalls mit gröfserer Haftintensität noch nicht erreicht ist, nur dieses. Zur Abscheidung des zweiten mit gröfserer Haftintensität müssen wir die Kathode stärker polarisieren, d. h. das Kathodenpotential tiefer legen.[1]

Freudenberg[2] gelang es auf diese Weise, indem er das Kathodenpotential unter einem bestimmten Wert hielt, Metalle quantitativ zu trennen, wenn ihre Entladungspotentiale weit genug auseinander lagen.

---

[1] Unter tiefem Potential ist dasjenige gemeint, welches die Kathode bei starker, unter hohem das, welches sie bei schwacher Polarisation zeigt. ˙ und ′ bezieht sich auf die Ladung der Lösung.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 97.

Die analogen Verhältnisse können eintreten, wenn wir es mit der Lösung von zwei verschieden leicht reduzierbaren Substanzen zu thun haben. Mit der geringeren oder gröfseren Haftintensität könnte man die leichtere oder schwerere Reduzierbarkeit in Parallele setzen und sagen: bei gleicher Konzentration wird die leichter reduzierbare Substanz bei einem höheren Potential reduziert als die schwerer reduzierbare. Es würde also unter diesen Umständen möglich sein, nur die erstere Verbindung zu reduzieren, solange wir das Potential, bei dem die zweite reduziert wird, noch nicht erreicht haben und uns unterhalb desjenigen befinden, bei dem die erste reduziert wird.

Aus dieser Verknüpfung von Potential und Reduktionsenergie schöpfte Haber denn auch eine Erklärung für einen eingangs erwähnten, von Elbs beobachteten Fall der verschiedenen Wirksamkeit von zwei Metallen bei ihrer Verwendung als Kathode, nämlich bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols.

Die Thatsache, dafs bei gleicher, die Lösung des Nitrobenzols passierender Strommenge an einer Zinkkathode ein positiveres Potential besteht, als an einer solchen aus Platin, hatte ja seiner Hypothese gemäfs die Forderung im Gefolge, dafs an ersterer die Reduktionsenergie eine erhöhte sei, und danach konnte es nicht mehr wunderbar erscheinen, dafs man am Zink in grösserer Menge als am Platin das Produkt erhielt, welches der vollständigsten Redukion des Nitrobenzols entspricht, das Anilin.

Weshalb man aber an dem einen Metall zu tieferen Potentialen gelangt als an dem andern, damit hat sich Haber nicht weiter befafst, das läfst sich erst an der Hand der Beobachtungen von Caspari[1] verstehen.

Dieser hat sich damit beschäftigt, an verschiedenen Metallen das Potential festzulegen, bei dem durch kathodische Polarisation eben gasförmiger Wasserstoff sichtbar wird.

Er stellte fest, dafs dies in *n*-Schwefelsäure bei den meisten Metallen nicht bei demjenigen Potential eintritt, bei dem man es theoretisch erwarten sollte, sondern dafs es bei verschiedenen Metallen einer mehr oder weniger grofsen Überspannung bedarf, um an ihnen gasförmigen Wasserstoff zu entwickeln.

Das Potential, bei dem Wasserstoff sichtbar wird, nenne ich Wasserstoffentwickelungspotential, dasjenige, welches Wasserstoff von Atmosphärendruck in der gleichen Lösung an einem platinierten Platin-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 89.

blech zeigt, bei dem also theoretisch die Entladung der H-Ionen beginnen sollte, Entladungspotential der H-Ionen. Beide sind also nicht identisch.

Nun ist es an und für sich denkbar, dafs an allen Metallen die Reaktion, welche der Gleichung

$$H^{\cdot}(-) + H^{\cdot}(-) = H_2 \tag{9}$$

entspricht, beim theoretisch zu erwartenden Potential thatsächlich beginnt, dafs aber der Umfang, den sie annimmt, an den verschiedenen Metallen bei eben diesem Potential ein verschiedener ist.

Unter dem Entladungspotential der Wasserstoffionen würde man also dann das Potential zu verstehen haben, bei dem die durch obige Gleichung gegebene Reaktion, wenn auch mit kaum merklicher Geschwindigkeit, beginnt, unter Wasserstoffentwickelungspotential dasjenige, bei dem diese Reaktion einen solchen Umfang annimmt, dafs gasförmiger Wasserstoff sichtbar wird.

Mit dem Auftreten des letzteren ist aber in Lösungen, die frei sind von Depolarisatoren, erst ein in Betracht kommender Stromdurchgang verbunden, und deshalb ist auch das Wasserstoffentwickelungspotential dasjenige, welches bei der praktischen Elektrolyse lediglich von Interresse ist.

Die Thatsache der Überspannung scheint bei der Deutung der elektrolitischen Reduktionerscheinungen von grofser Bedeutung zu sein, wenn man folgende Überlegung anstellt, wobei vorläufig die Ursache, welche diese Überspannung hervorruft, nicht weiter zu interessieren braucht.[1] Die von Haber aufgestellte Theorie postuliert ja doch, dafs ein jeder Depolarisator erst von einem bestimmten höheren oder tieferen Potential an reduziert wird.

Angenommen, die Entwickelung von Wasserstoff erfolgte an allen Metallen bei ein und demselben Potential und die Reduktion eines Depolarisators fände ebenfalls an allen Metallen bei ein und demselben, für einen bestimmten Depolarisator charakteristischen Potential, und zwar mit einer der Wasserstoffentwickelung gleichen Geschwindigkeit statt, dann würden sich die bei der elektrolytischen Reduktion eintretenden Verhältnisse ziemlich einfach in folgender Weise gestalten:

---

[1] Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine Abhandlung von J. Tafel, *Zeitschr. phys. Chem.* **34**, Heft 2, 187, welcher bereits Beziehungen zwischen den Erscheinungen der Reduktion und Überspannung in einigen Fällen nachwies.

Polarisiert man irgend eine Lösung mit immer steigender E. K., so durchläuft die Kathode eine fortlaufende Reihe immer tiefer werdender Potentialwerte. Stromdurchgang erfolgt erst bei einem Potential, bei dem eine Reaktion beginnt. In einer völlig sauerstofffreien Lösung eines beliebigen Salzes, mit dem weiter keine kathodische Veränderung vor sich gehen kann, wäre dieses dann das Potential der Wasserstoffentwickelung. Ist aber in der Lösung ein kathodischer Depolarisator, also eine reduzierbare Substanz, so kann dreierlei eintreten: das Potential, bei dem die Reduktion beginnt, kann dann unterhalb oder oberhalb des Wasserstoffentwickelungspotentials liegen, oder mit demselben zusammenfallen.

In den beiden letzten Fällen würde dann eine Reduktion ohne gleichzeitige Wasserstoffentwickelung denkbar sein, im ersten Falle aber nicht. Wieviel von der aufgewendeten Strommenge für die eine oder andere Reaktion ausgenutzt wird, das würde dann nur von der Entfernung der beiden Potentiale abhängen.

Hieraus würde aber gleichzeitig folgen, dafs, wenn das Potential des Reduktionsbeginns einer reduzierbaren Verbindung tiefer liegt als das Wasserstoffentwickelungspotential, an keinem Metall eine Reduktion ohne gleichzeitige Wasserstoffentwickelung möglich ist.

Nur der Umstand, dafs die erste der beiden oben gemachten Voraussetzungen nicht den Thatsachen entspricht, d. h. dafs die Entwickelung gasförmigen Wasserstoffs nicht bei allen Metallen bei ein und demselben Potential erfolgt, sondern bei einigen einer nicht unbedeutenden Überspannung bedarf, versetzt uns in die Möglichkeit, an diesen Metallen, wenn wir sie zur Kathode machen, solche Verbindungen unter eventueller Ausnutzung der gesamten Stromarbeit zu reduzieren.

Ein Beispiel wird dies noch deutlicher machen.

An einer platinierten Platinkathode findet nach Caspari nahe beim Potential Null gegen eine Wasserstoffelektrode in n-H_2SO_4 Wasserstoffentwickelung statt. Fügen wir einen Depolarisator zur Säure, dessen Reduktion bei einem Potential von + 0.3 Volt mit einer genügenden Geschwindigkeit beginnt, so würden wir dieses Potential am platinierten Platin nur bei hoher Stromdichte, jedenfalls nur unter Verlust von gasförmigem Wasserstoff erreichen können.

Anders liegen die Verhältnisse z. B. beim Quecksilber. An diesem tritt gasförmiger Wasserstoff erst bei + 0,78 Volt auf, und man gelangt infolgedessen an diesem Metall zum Potential des Reduktions-

beginns + 0.3 Volt ohne einen Verlust von Wasserstoff. Wir können hier theoretisch sämtliche Stromarbeit zur Reduktion verwenden.

Es liegt natürlich dieser Betrachtungsweise die Bedingung zu Grunde, dafs für die elektrolytische Reduktion nicht ähnliche Verzögerungen in Erscheinung treten wie bei der Wasserstoffentwickelung. Es hat sich jedoch herausgestellt, dafs dies thatsächlich der Fall ist.

Von einer Verzögerung der Reduktion kann man nur dann reden, wenn es ein Potential giebt, bei dem dieselbe theoretisch beginnen sollte. Dieses findet man, wenn man folgende Überlegung anstellt:

Kupfer zeigt in einer Lösung von Kupfersulfat gegebener Konzentration ein bestimmtes Potential. Verschieben wir dieses nur um ein geringes nach der negativen Seite, indem wir anodisch polarisieren, so geht Kupfer in Lösung; verschieben wir es nach der positiven Seite, indem wir kathodisch polarisieren, so schlägt sich Kupfer nieder.

Ein Oxydationsmittel können wir, wie gesagt, elektromotorisch wirksam machen, wenn wir in seine Lösung ein platiniertes Platinblech tauchen. Seine elektromotorische Bethätigung besteht darin, dafs es OH-Ionen mit einem bestimmten Drucke in Lösung zu senden vermag.

Da das Potential nur durch diesen Druck und durch die Konzentration der gleichnamigen Ionen in der Lösung bestimmt wird, so gilt für das Potential eines solchen Oxydationsmittels der Ausdruck

10) $$\pi_4 = RT \ln \frac{C_{O_1}}{c_{OH}},$$

wo C_{O_1} der Lösungsdruck des im Depolarisator enthaltenen Sauerstoffs, c_{OH} die Konzentration der OH-Ionen bedeutet.

Wir bezeichnen es als das Oxydationspotential der Verbindung.

Im Gegensatz zu dem oben angeführten Beispiel des Kupfers, welches nur positive Ionen zu liefern vermag, werden hier negative in die Lösung gesandt.

Wenn wir daher dieses Potential ein wenig nach der negativen Seite verschieben, indem wir anodisch polarisieren, so wird sich Sauerstoff entwickeln, vorausgesetzt, dafs der Depolarisator keiner weiteren Oxydation unterliegt. Verschieben wir aber das Potential nach der positiven Seite, indem wir kathotisch polarisieren, so werden OH-Ionen in Lösung gehen müssen. Der letztere Vorgang aber ist gleichbedeutend mit einer Reduktion, und deshalb ist dieses Oxydationspotential auch das Potential, bei dem theoretisch die Reduktion beginnen sollte.

Für die praktisch auszuführenden elektrolytischen Reduktionen ist in gleicher Weise wie bei der Entladung des Wasserstoffs nicht das Potential wichtig, welches sich für den Beginn der Reaktion theoretisch berechnet, sondern dasjenige, bei welchem sie einen praktisch in Betracht kommenden Umfang erreicht.

Die Versuche werden zeigen, dafs auch diese beiden nicht identisch sind. Das letztere soll im folgenden als Depolarisationspotential bezeichnet werden; wir können es dahin präzisieren, dafs wir es als dasjenige Potential ansprechen, bei dem der zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff an Menge demjenigen gleichkommt, welcher zur sichtbaren Wasserstoffentwickelung an derselben Elektrode benötigt wird, während das Potential, bei dem die Reduktion theoretisch beginnen sollte, und vielleicht auch mit sehr kleiner Geschwindigkeit beginnt, also das Oxydationspotential, dasjenige Potential ist, welches der Depolarisator an einem platinierten Platinblech zeigt.

Es entsprechen sich also Entladungspotential der H-Ionen und Oxydationspotential einerseits und Wasserstoffentwickelungspotential und Depolarisationspotential anderseits. Lediglich die letzten beiden Gröfsen können uns bei der praktischen Elektrolyse interessieren, und nur wenn wir diese kennen, vermögen wir einen Schlufs auf den Gang einer Elektrolyse zu ziehen. Die Bestimmung dieser beiden Potentiale wird daher die Hauptaufgabe der folgenden Untersuchungen ausmachen.

Das Wasserstoffentwickelungspotential läfst sich in der Weise feststellen, dafs man das Potential der Kathode in dem Moment mifst, wo bei allmählich gesteigerter kathodischer Polarisation eben Wasserstoff in Bläschen auftritt.

Natürlich kann man nicht mit blofsem Auge wahrnehmen, wann eine der sichtbaren Wasserstoffentwickelung gleiche Menge Wasserstoff zur Reduktion verbraucht wird.

Wasserstoffentwickelungspotential und Depolarisationspotential — letzteres mit der ihm oben beigelegten Bedeutung — lassen sich jedoch gleichmäfsig ermitteln durch die Bestimmung der Zersetzungsspannungen. Wählt man die Messmethode von einer solchen Genauigkeit, dafs in der erhaltenen Stromdurchgangskurve erst dann ein Knickpunkt zu verzeichnen ist, wenn in einer vom Depolarisator freien Lösung am Platin Wasserstoffbläschen sichtbar werden, dann kann man aus der mit der gleichen Genauigkeit bestimmten Zersetzungskurve des Depolarisators unmittelbar auf den Knickpunkt auch das Depolarisationspotential verlegen.

III. Experimenteller Teil.

1. Ausführung der Versuche.

A. Mefsmethode.

Die Bestimmung von Zersetzungsspannungen, wie sie die Prüfung der aufgestellten Fragen erheischte, und wie sie in neuester Zeit von Nernst[1] und seinen Schülern, namentlich Glaser[2] und Bose,[3] ausgeführt worden sind, besteht, um es kurz zu fassen, darin, dafs man die durch einen Elektrolyten gehende Strommenge mit steigender polarisierender Kraft vermittelst eines empfindlichen Galvanometers beobachtet. Beginnt man mit kleinen polarisierenden E.K., so ist die passierende Strommenge aufserordentlich gering; erst bei einem, je nach der Natur des Elektrolyten ganz bestimmten Potential tritt plötzlich ein vermehrter Stromdurchgang auf, und man kann mit ziemlicher Gewifsheit behaupten, dafs in diesem Moment irgend eine Reaktion ihren Anfang nimmt. Trägt man in ein Koordinatensystem die E.K. als Abscissen, die Ausschläge des Galvanometers als Ordinaten ein, so erhält man eine Kurve, welche bei diesem Potential einen Knickpunkt zeigt. Macht man die ein Elektrode sehr grofs, und hält man sie auf einem konstanten Potential, während man die andere, die Versuchselektrode, in Gestalt einer Spitze verwendet, so zeigt der Knickpunkt direkt das Potential an, bei dem an der Spitzenelektrode eine Reaktion beginnt.

Die Anwendung dieser Methode stiefs im Anfang auf Schwierigkeiten, da mir ein empfindliches Galvanometer nicht zur Verfügung stand und auch die Beschaffung eines solchen sich nicht gelohnt hätte, da die Aufstellung desselben in einem von Erschütterung freien Raume nicht angängig war. Ich griff aus diesem Grunde zu einer Methode,[4] welche die Verwendung eines Galvanometers entbehrlich macht und die es gestattet, auf indirektem Wege unter Zuhilfenahme eines leicht zu beschaffenden Kapillarelektrometers Ströme zu messen.

1. Prinzip der Methode.[5]

Man schliefst eine E.K. durch einen bekannten Widerstand kurz und bestimmt deren Wert an den Enden desselben durch Normal-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 1547.
[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4** (1898), 355. 373 u. 397.
[3] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **5** (1898), 153.
[4] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6**, Heft 44.
[5] Die Methode stammt im Prinzip v. Le Blanc, *Zeitschr. phys. Chem.* **12**, 333.

elemente. Dann legt man durch Abzweigung an die beiden Elektroden der Zelle, welche den zu untersuchenden Elektrolyten enthält, die polarisierende E.K. E.

Vermittelst des Kompensationsverfahrens stellt man unter Zuhilfenahme eines Kapillarelektrometers als Nullinstrument und einer zweiten bekannten E.K. die Polarisationsspannung e fest.

Geht kein Strom durch die Zelle, so ist $E = e$. Geht dagegen ein Strom durch dieselbe, so erfährt E einen Abfall $A = E - e$.

Nun ist $i = \frac{E - e}{W + w}$, wenn W und w der Widerstand der polarisierenden E.K., bezw. des Elektrolyten ist. Auf diese Weise finde ich i, die Stromstärke.

Es kommt bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung weniger darauf an, den Absolutwert von i zu kennen, als vielmehr seine Änderung mit steigender polarisierender E.K. Da man im allgemeinen mit kleinen Strömen arbeitet, wo W und w als konstant anzusehen sind, so braucht man die letzteren nicht zu kennen und es ist $E - e = A$ ein direkt vergleichbares Mafs für die passierende Strommenge.

2. Versuchsanordnung.

In Fig. 1 bedeutet E_1 die polarisierende, E_2 die messende E.K. Beide werden zweckmäfsig durch Akkumulatoren gebildet, welche gut isoliert sind. E_1 sei immer doppelt so grofs als E_2. Zur Erhöhung der Konstanz schalte man möglich immer je zwei Akkumulatoren parallel und benutze öfter aufgeladene Elemente. Man wähle die Akkumulatoren immer so, dafs ihre E.K. bei Anwendung von x Elementen gröfser als $2x$ Volt ist,[1] damit man an die Klemmen ee und uu eine gerade Anzahl Volt bringen kann.

$B_1 B_2$, zwei Widerstände in Gestalt dünner Drähte aus Konstantan, welche auf Brettern aufgespannt sind und dazu dienen, vermittelst der verschiebbaren Schleifkontakte f und l die E.K. an den Klemmen der Stöpselrheostaten A_1 und A_2 auf eine gerade Anzahl Volt abzustimmen.

$A_1 A_2$, zwei Stöpselrheostaten nach Ostwald[2] von je 1000 Ohm (9.100 und 10.10 Ohm). Nur diese Art Widerstandssätze dürfte sich

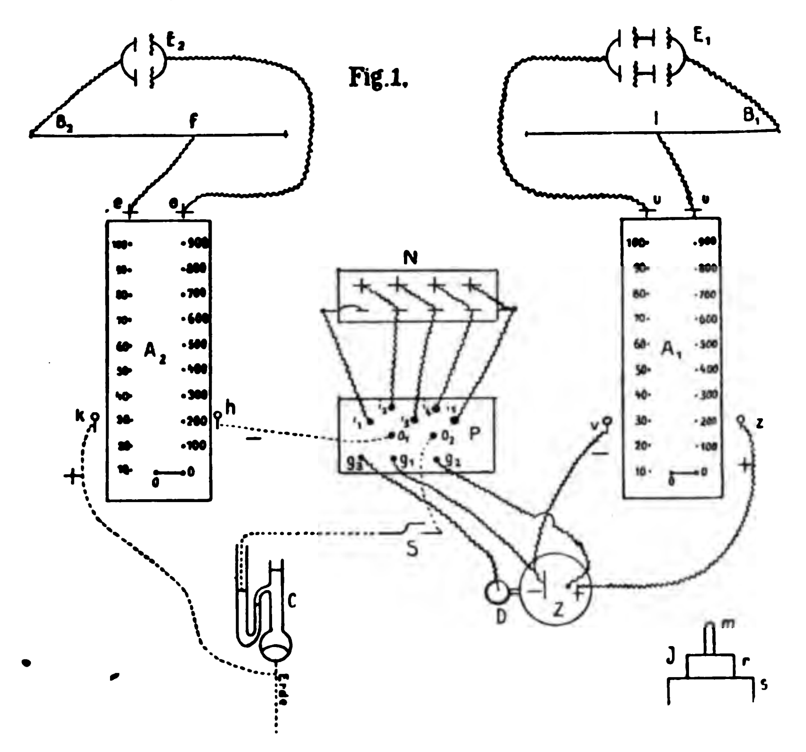
---

[1] Was man event. durch Wahl der Konzentration der Akkumulatorensäure erreichen kann.

[2] W. Ostwald, Physiko-Chemische Messungen 1893, S. 253.

für diese Methode eignen. Vermittelst der Stöpsel *k h* und *v z* können von $A_1 A_2$ beliebige E.K. abgezweigt werden.

P, eine Paraffinscheibe mit Quecksilbernäpfchen, welche dazu dienen, sowohl E_1 und E_2 mit den Normalelementen zu vergleichen, als auch die Polarisationskraft von *Z* und die Einzelpotentiale der Elektroden gegen die Dezinormalelektrode *D* zu messen.



Z, die Zelle mit dem zu untersuchenden Elektrolyten, welche weiter unten besonders beschrieben werden wird.

D, eine Dezinormalelektrode $Hg\,Hg_2Cl_2\,\frac{1}{10}\,n\,KCl$, durch einen Heber mit der Zelle *Z* verbunden.

N, eine kleine Batterie von Normalelementen irgend welchen Systems, die in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise mit den Quecksilbernäpfchen *i i* verbunden sind.

S, ein Stromunterbrecher im Meſsstromkreise.

I, ein Stromschlüssel, deren man zwei benötigt, bestehend aus einem viereckigen Stück Siegellack, in welches ein Glasstäbchen als

Griff und ein U-förmig gebogener Platindraht eingelassen ist. Diese Schlüssel dienen zur wechselseitigen Verbindung der Quecksilbernäpfchen auf der Paraffinscheibe *P*.

C, das Kapillarelektrometer mit Fernrohrablesung.

3. Gang einer Untersuchung.

Vor Beginn eines jeden Versuches mufs man E_1 und E_2 messen, bezw. genau einstellen. Auch während einer Versuchsreihe ist eine öftere Kontrolle angebracht. Die Verbindung der Normalelemente mit den zu messenden Akkumulatoren geschieht einerseits durch die Stöpsel *kh*, welche sich je nach Bedarf auf A_1 oder A_2 bringen lassen, anderseits dadurch, dafs man durch die Schlüssel *I* ein für allemal o_1 mit i_1, ferner, wenn die zu messende E.K. ein Akkumulator ist, o_2 mit i_2, wenn zwei Akkumulatoren, o_2 mit i_3, wenn drei, o_2 mit i_4, wenn vier o_2 mit i_5 verbindet.

Beispiel: E_2, ein Akkumulator (oder zwei parallel geschaltete Akkumulatoren), haben etwas mehr als zwei Volt. Die E.K. eines Normalelementes betrage 1 Volt.

Durch die Schlüssel *I* wird o_1 mit i_2 und o_2 mit i_3 verbunden.

Man setzt in $A_2 h$ auf 500, *k* auf 0 und verschiebt den Schleifkontakt *f* bei B_2 so lange, bis das Elektrometer nach Schliefsung des Stromkreises durch *S* keinen Ausschlag giebt. Dann sitzen an den Klemmen *ee* genau 2 Volt.

Weiter seien E_1 zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren, deren E.K. etwas mehr als 4 Volt beträgt. o_1 wird mit i_1 und o_2 mit i_3 verbunden. Man bringt die Stöpsel *kh* nach A_1, setzt *k* auf 500 und *h* auf 0 und verschiebt den Schleifkontakt *l* bei B_1 so lange, bis das Elektrometer keinen Ausschlag zeigt. Dann sitzen an den Klemmen *uu* genau 4 Volt. Nun bringe ich die Stöpsel *k* und *h* nach A_2 zurück, und der Versuch kann beginnen.

Ich setze in A_1 die Stöpsel *z* auf 100, *v* auf 0, in $A_2 h$ auf 200, *k* auf 0 und schliefse bei *S*, indem ich gleichzeitig das Elektrometer beobachte. Dasselbe zeigt keinen Ausschlag, es ist also $E = e$, und der die Zelle passierende Strom gleich Null.

Jetzt bleiben *z* und *h* stehen, während ich *v* auf 10 und *k* auf 20 setze. Das Quecksilber in der Kapillare des Elektrometers fällt bei Stromschlufs durch *S* anfangs vier Skalenteile, nach zehn Minuten zwei. Jetzt ist $E > e$, und es mufs Strom durch die Zelle gegangen sein.

Das Elektrometer gebe z. B. für 10 Ohm 30 Skalenteile Ausschlag, dann entsprechen zwei Skalenteile $\frac{2.10}{30} = 0.66$ Ohm.

Die abgezweigte polarisierende E.K. beträgt $\frac{4.110}{1000} = 0.44$ Volt, die durch Kompensation gemessene Polarisationskraft

$$\frac{2.(220 - 0.66)}{1000} = 0.43868 \text{ Volt},$$

also ist $E - e$ 0.00132 Volt.

In derselben Weise verfährt man weiter, indem man immer in A_2 die doppelte E.K. gegen A_1 stöpselt. Man trägt schliesslich noch in ein Koordinatensystem e als Abcisse, $E - e.10000$ als Ordinate ein.

Befinden sich an den Klemmen *uu* 4 Volt, so kann man die polarisierende E.K., da der Gesamtwiderstand 1000 Ohm beträgt und man in Intervallen von 10 Ohm abzweigen kann, in Sprüngen von 0.04 Volt steigern.

Entsprechend grösser werden diese Sprünge natürlich bei Anwendung grösserer E.K. Ist daher etwas daran gelegen, in kleineren Intervallen zu steigern, so muss man Widerstandskästen benutzen, welche auch 1 Ohm-Widerstände enthalten.

Von der polarisierenden E.K. E_1 zweige man nie mehr als die Hälfte ab, entnehme also nie mehr als 500 Ohm, da sonst die Methode ungenau wird.

Die Brauchbarkeit der Methode erkennt man an den folgenden Beispielen der bekannten Zersetzungsspannungen von *n*-Salzsäure und *n*-Schwefelsäure.

4. Beispiele.

Versuch 1 (hierzu Fig. 2):

Kathodische Zersetzungsspannung der n-H_2SO_4.

Anode: platiniertes Platinblech.

Kathode: Platindrahtspirale, 6 cm lang, $^1/_2$ mm im Durchmesser.

Widerstand der Zelle: 1000 Ohm.

E	e	$A = E - e$
0.60	0.5999	0.0001
0.80	0.7986	0.0013
0.86	0.8572	0.0028
0.92	0.9160	0.0040
1.00	0.9956	0.0044
1.04	1.0345	0.0055
1.08	1.0738	0.0062
1.12	1.1115	0.0084
1.14	1.1283	0.0117
1.18	1.1661	0.0139
1.24	1.2198	0.0212
1.30	1.2753	0.0247

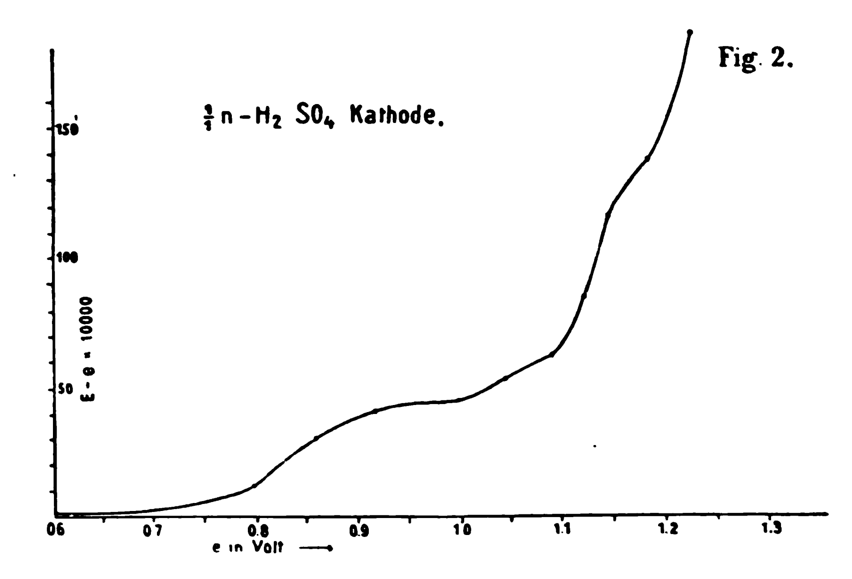


Fig. 2.

Versuch 2 (hierzu Fig. 3):

Anodische Zersetzungsspannung von $^1/_1$ *n*-Salzsäure.

Kathode: zwei grofse platinierte Platinbleche in einer strömenden Wasserstoff-Atmosphäre.

Anode: Platinspitze (blank).

(Siehe Tabelle, S. 21.)

Bei den folgenden Untersuchungen handelt es sich um die Beobachtung von Vorgängen, welche sich an der Kathode abspielen, also um die Bestimmung kathodischer Zersetzungsspannungen. Aus diesem Grunde bediente ich mich einer grofsen, platinierten, mit

E 8 Volt an 1000 Ohm abgezweigt, Ohm	d. i. Volt	e 4 Volt an 1000 Ohm gegen E geschaltet: Ohm	Ausschlag des Elektrometers: sofort	5 Min.	10 Min.	d. i. Volt	$A = E - e$	Bemerkungen
100	0.8	200	1 o	—	—	0.8	0.0	u bedeutet nach unten, o nach oben. Anode: Platinspitze, 1/2 cm lang, 1/2 mm Durchmesser.
150	1.2	300	0	—	—	1.2	0.0	
160	1.28	320	1 u	1 u	—	1.2794	0.0006	
170	1.36	340	3 u	3 u	—	1.3581	0.0019	
180	1.44	360	25 u	19 u	18 u	1.4285	0.0115	
190	1.52	370	10 o	19 o	21 o	1.4936	0.0264	
180	1.44	360	11 u	6 u	6 u	1.4362	0.0038	Anode: Platinspitze, ca. 1 mm lang, 1/2 mm Durchmesser.
190	1.52	380	17 u	15 u	13 u	1.5117	0.0083	
200	1.60	390	21 o	—	—	1.5904	0.0096	
		400	—	18 u	16 u			
210	1.68	410	31 o	—	—	1.6660	0.0140	
		420	—	25 u	22 u			
220	1.76	430	31 o	—	—	1.7460	0.0140	
		440	—	28 u	22 u			
230	1.84	450	32 o	—	—	1.8253	0.0147	
		460	—	25 u	23 u			
240	1.92	470	30 o	35 o	—	1.9060	0.0140	
		480	—	—	22 u			
250	2.00	490	14 o	26 o	29 o	1.9788	0.0212	
260	2.08	510	22 u	0	8 o	2.0452	0.0348	
270	2.16	520	25 o	—	—	2.1104	0.0496	
		530	—	16 u	15 u			
280	2.24	530	35 o	—	—	2.1696	0.0704	
		540	—	5 o	15 o			

Sauerstoff gesättigten Platinanode und einer kleinen Kathode verschiedenen Materials. Bei der graphischen Wiedergabe der Resultate dienen als Abscissen nicht wie bei dem als Beispiel angeführten Versuch 2 die gegen die Sauerstoffelektrode gemessenen Potentiale, sondern die absoluten Potentiale, gemessen gegen eine Quecksilber-Dezinormalelektrode (Hg | HgCl—0, 1 n-KCl), deren absolutes Potential zu — 0.59 Volt angenommen wurde.

Die Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen der Flüssigkeiten sind dabei vernachläſsigt worden. Dies konnte um so eher geschehen, als man vermittelst der Kurven bei mehrmaligen Be-

stimmungen Abweichungen erhielt, welche die durch Vernachlässigung der obigen Gröfsen hervorgebrachten Fehler weit übertrafen, und da es sich im übrigen stets nur um Vergleiche handelte.

Der Vergleich der Kathodenpotentiale mit der Dezinormalelektrode trotz der Verwendung einer Sauerstoffelektrode erwies sich neben der durch die doppelte Messung erreichten Kontrolle auch deshalb als vorteilhaft, weil die Sauerstoffelektrode nicht sonderlich konstant war.

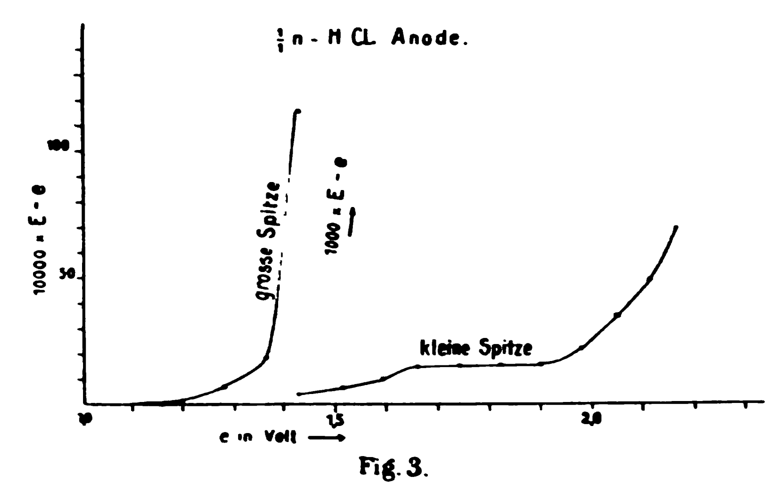


Fig. 3.

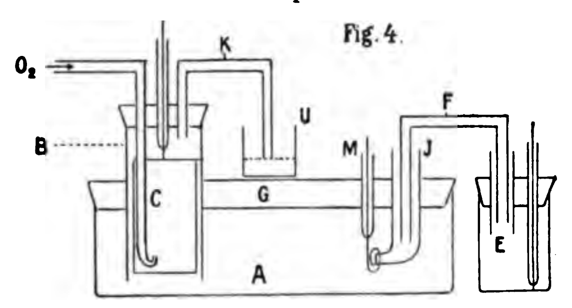
Der besseren Übersicht zuliebe sind in den Gang der Abhandlung nur die in Kurven gezeichneten Resultate aufgenommen, während das Zahlenmaterial in einem besonderen Anhang zusammengestellt ist. Auf die zu den einzelnen Kurven gehörigen Zahlenwerte ist durch ein A (Anhang) und eine danebenstehende Zahl verwiesen.

B. Beschreibung des zur Aufnahme des zu untersuchenden Elektrolyten dienenden Apparates.

Zur Aufnahme des Elektrolyten dient eine Krystallierschale *A* von 10 cm Durchmesser, verschlossen durch einen Gummistopfen *G*. Durch eine Bohrung des letzteren geht ein Glascylinder *B* (Durchmesser 4 cm) mit einer Hälfte bis fast auf den Boden der Schale *A*, während er zur anderen Hälfte über den Stopfen *G* herausragt. Er ist seinerseits mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den ein an seinem unteren Ende nach oben gebogenes, zu einer feinen Spitze auslaufendes Glasrohr führt, das bis auf den Boden der Schale reicht und der Sauerstoffzufuhr dient.

Durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes, ebenfalls durch den Stopfen führendes Glasrohr und durch den Wasserverschlufs *U* entweicht das Gas.

Drei andere Bohrungen im Cylinderstopfen vermitteln die Zuleitungen zu einem System von Anoden, welches aus zwei kleineren, in der Mitte befindlichen und aus einem, sich an die Cylinderwandung lehnenden gröfseren Platinblech besteht. Das grofse Blech hat die Dimension 100 qcm, die kleinen jedes 11 qcm. Sie ragen, wie üblich, nur zur einen Hälfte in den Elektrolyten, während sich die andere Hälfte in einer strömenden Atmosphäre von Sauerstoff befindet.



Eine zweite Bohrung in dem grofsen Schalenstopfen *G* dient zur Aufnahme des Rezipienten *J*, eines weiten, unten rechtwinklig gebogenen und zu einer 2 mm weiten Öffnung ausgezogenen Glasrohrs. An die letztgenannte Öffnung lehnt sich flach die zu untersuchende Kathode *M*. Sie besteht in den meisten Fällen aus einem zu einer Scheibe gewundenen Draht, der in ein Glasrohr eingeschmolzen oder eingekittet ist, das durch eine dritte Bohrung von *G* gesteckt wird.

Der Gelatineheber *F*, gefüllt mit einer gelatinierten Lösung von 1/10 n-K_2SO_4, führt vom Rezipienten zur Normalelektrode *E*.

2. Zersetzungsspannungen von Depolarisatoren.

Zu Anfang stellte ich die Untersuchungen mit neutralen Lösungen an, da hier die Zahl der zu untersuchenden Metalle gröfser ist als in sauren, wo einige schon im unpolarisierten Zustande Wasserstoff entwickeln. Es stellte sich jedoch heraus, dafs es für das Wasserstoffentwickelungspotential wie auch für das Depolarisationspotential von Wichtigkeit ist, zwecks eines Vergleiches Lösungen zu untersuchen, in denen das Verhältnis H | OH das gleiche ist. Bei zwei Lösungen verschiedener Neutralsalze in Wasser ist diese Bedingung nicht von vornherein erfüllt. Gerade an der Grenze der Neutralität

können minimale, analytisch kaum nachweisbare Unterschiede im Alkali- oder Säuregehalt schon einen beträchtlichen Einflufs auf den Absolutwert des Potentials ausüben. Es sind deshalb sämtliche Untersuchungen mit Lösungen angestellt worden, die in Bezug auf Alkali 0.01 normal waren.

Das Auffinden von Depolarisationspotentialen geschah in folgender Weise:

Ich verfolge die kathodische Stromdurchgangskurve an einer kleinen Metallelektrode, die als Kathode dient, bei langsam steigender polarisierender E.K., resp. bei immer tiefer werdendem Kathodenpotential in zwei natürlich gleich alkalischen Lösungen 1 und 2. Lösung 1 enthalte schwefelsaures Kalium, Lösung 2 eine äquivalente Menge eines beliebigen Depolarisators. In Lösung 1 bekomme ich einen Knickpunkt in der Kurve bei dem Potential, bei dem gasförmiger Wasserstoff auftritt. Beobachte ich in Lösung 2 bei einem höheren Potential einen plötzlich vermehrten Stromdurchgang, so ist dieses das Depolarisationspotential.

Erfolgt in beiden Lösungen Stromdurchgang bei ein und demselben Potential, so liegt das Depolarisationspotential entweder tiefer als das der Wasserstoffentwickelung, oder es fallen beide zusammen.

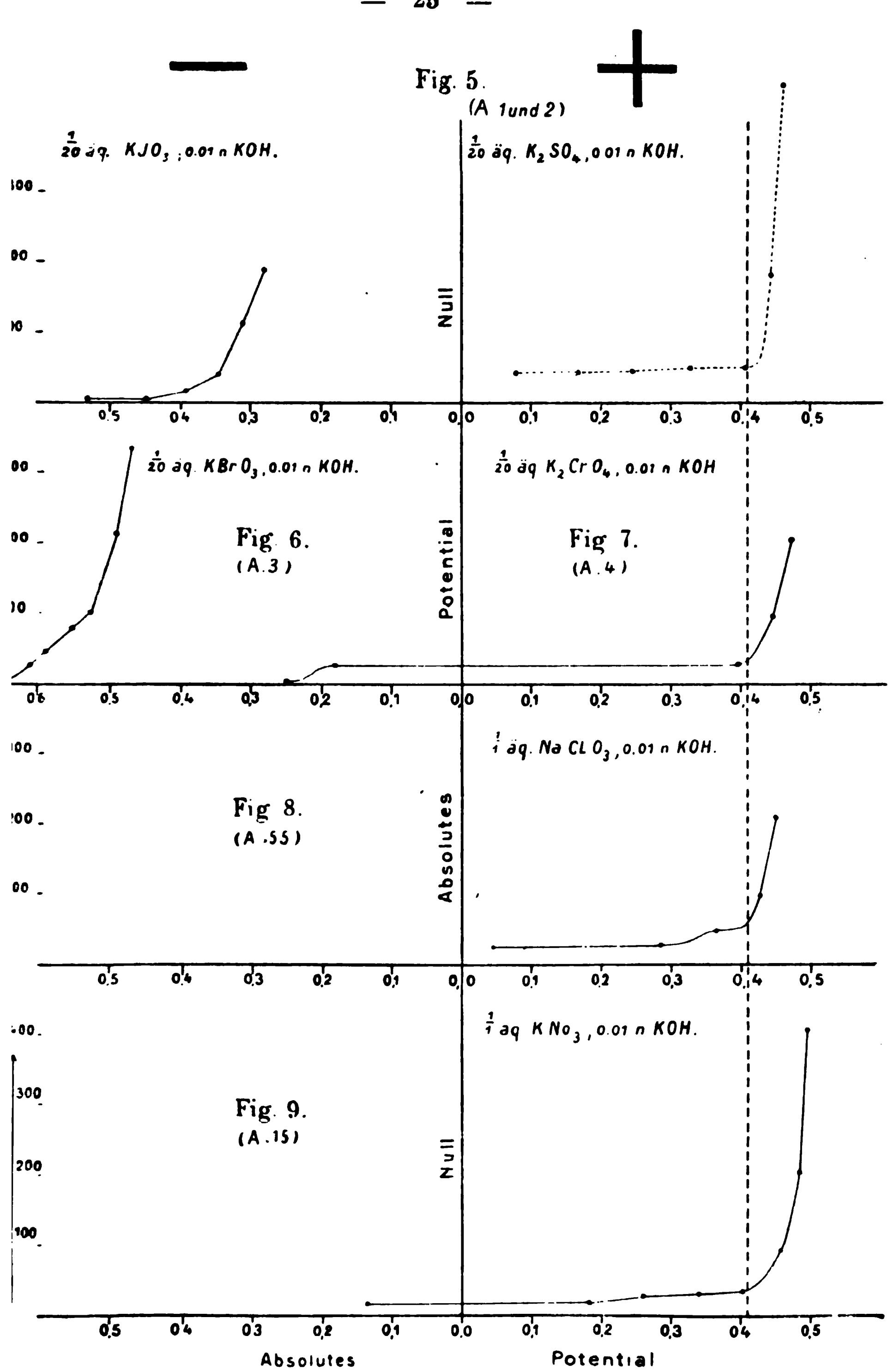
Das absolute Potential Null ist in sämtlichen Figuren durch eine zusammenhängende, das Potential des Wasserstoffs durch eine unterbrochene Linie kenntlich gemacht. Die Versuche wurden sämtlich bei Zimmertemperatur ausgeführt.

A. Zersetzungsspannungen von Depolarisatoren am platinierten Platin.

Zur Untersuchung gelangten Lösungen von jod-, brom- und chromsaurem Kali, von Natriumchlorat und Salpeter. Die ersten beiden Salze wurden wegen ihrer Schwerlöslichkeit, das dritte zwecks eines Vergleiches mit denselben in $^1/_{20}$ äqu. Lösungen, das vierte und fünfte in Normallösungen untersucht.

Kathode platinierte Platinspirale (3 cm lang, $^1/_2$ mm dick).
Kathodische Polarisationskurven von Lösungen:

Fig. 5. $^1/_{20}$ äqu. KJO_3, 0.01 KOH.
„ 6. $^1/_{20}$ „ $KBrO_3$, 0.01 *n*-KOH.
„ 7, $^1/_{20}$ „ K_2CrO_4, 0.01 *n*-KOH.
„ 8, $^1/_1$ „ $NaClO_3$, 0.01 *n*-KOH.
„ 9, $^1/_1$ „ KNO_3, 0.01 *n*-KOH.



—
+
Fig. 5.
(A 1und 2)
1/20 aq. KJO3 ; 0.01 n KOH.
1/20 aq. K2SO4, 0.01 n KOH.
1/20 aq. KBrO3, 0.01 n KOH.
Fig. 6.
(A.3)
1/20 aq K2CrO4, 0.01 n KOH
Fig 7.
(A.4)
1/1 aq. Na CL O3, 0.01 n KOH.
Fig 8.
(A.55)
1/1 aq K No3, 0.01 n KOH.
Fig. 9.
(A.15)
Null
Potential
Absolutes
Null
Absolutes
Potential

Die gestrichelt gezeichnete Kurve in Fig. 5 stellt die Vergleichskurve einer Lösung $^1/_{20}$ und $^1/_1$ äqu. K_2SO_4, 0.01 *n*-KOH, welche sich beide voneinander kaum unterscheiden, dar.

Da die verwendete platinierte Platinkathode in die Lösung des Depolarisators taucht, so sollte sie vor Beginn des Stromdurchgangs dessen Oxydationspotential zeigen. Die Theorie würde dann verlangen, dafs bei kathodischer Polarisation nach geringem Überschreiten dieses Potentials die Reduktion begänne. Ein platiniertes Platinblech zeigte in der oben benutzten Lösung von jodsaurem Kali das absolute Potential —0.53 Volt, in einer solchen von Kaliumbromat —0.71 Volt. Bei diesen Potentialen mufste also ein Ansteigen der Stromdurchgangskurve erwartet werden, was, wie die Fig. 5 und 6 zeigen, nicht der Fall ist. Der zu Anfang auftretende, zur Abscissenachse parallele Verlauf der Kurven besagt, dafs die Elektrode polarisierbar ist. Wenn die Reduktion in nächster Nähe des Oxydationspotentials schon merklich wäre, dann dürfte ein solches paralleles Kurvenstück nicht auftreten.

Nitrat- und Chloratlösungen zeigen beide ein ziemlich unbestimmtes Potential von ca. —0.45 Volt. Man sieht aus Fig. 8 und 9, dafs auch an ihnen, und zwar erst weit unterhalb desselben, Stromdurchgang erfolgt, dafs sich also die Zersetzungkurven dieser beiden Depolarisatoren in ihrem Verlaufe von derjenigen einer äquivalenten Lösung des Kaliumsulfates nicht unterscheiden, d. h. Strom geht auch durch diese beiden Lösungen erst dann, wenn das Potential der Wasserstoffentwickelung erreicht ist.

Das würde aber nichts anderes zu sagen haben, als dafs das Depolarisationspotential dieser beiden Verbindungen jedenfalls nicht höher liegt als das Wasserstoffentwickelungspotential.

Beim Salpeter ist nur hervorzuheben, dafs es den Anschein hatte, als ob beim geringen Überschreiten des Wasserstoffpotenials die an der Kathode auftretenden Gasbläschen an Menge geringer waren beim Nitrat als beim Sulfat, während beim Chlorat dieser Unterschied nicht zu bemerken war.

Einen ganz unerwarteten Verlauf nimmt die Stromdurchgangskurve beim chromsauren Kalium. Diese Verbindung steht in rein chemischer Beziehung, was ihre oxydierenden Eigenschaften anlangt, dem Kaliumjodat so nahe, dafs man hätte erwarten sollen, die Reduktionsspannungen beider würden sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Auch das Oxydationspotential des Chromates ergab sich in der verwandten Lösung zu nahe —0.51 Volt. Ganz gegen die

Voraussicht findet aber, der Kurve nach zu urteilen, die genau denselben Verlauf zeigt wie die des Kaliumsulfates, überhaupt keine Reduktion des Chromates statt.

Es liegt dies nicht, wie man einwenden könnte, an der geringen Konzentration, in welcher diese Verbindung zur Untersuchung gelangte. Auch konzentrierte Lösungen zeigen ein gleiches Verhalten.

Wir haben es hier mit einem ganz besonderen Fall der Störung der Depolarisation zu thun, auf den hier nicht weiter eingegangen zu werden braucht, da er im letzten Abschnitte einer gesonderten, eingehenden Untersuchung unterzogen werden wird.

Aus den bisher angestellten Versuchen würde hervorgehen, daſs man zur merklichen Reduktion eines Depolarisators am platinierten Platin einer Überspannung bedarf, welche gleichzusetzen wäre der Differenz zwischen Oxydations- und Depolarisationspotential.

Es hat den Anschein, als ob die Gröſse dieser Überspannung in einer Lösung bestimmter OH-Ionenkonzentration einen für jeden Depolarisator charakteristischen Wert habe. Eine Berechnung desselben aus den oben gefundenen Werten würde man aus dem Grunde beanstanden müssen, weil der Wert des absoluten Potentials eines platinierten Platinbleches in den hier verwendeten Lösungen der Depolarisatoren nicht ohne weiteres als das Oxydationspotential angesehen werden darf. Ein mit Sauerstoff gesättigtes Platinblech zeigt in einer Lösung von 0.01 n-Alkali das absolute Potential -0.66 Volt. Die gefundenen Oxydationspotentiale waren fast sämtlich positiver. Da in dem Wasser stets Sauerstoff gelöst ist, so ist man nicht sicher, welches Potential man miſst, das des Sauerstoffs oder das des Depolarisators.

B. Einfluss anderer Metalle auf die Zersetzungsspannungen von Depolarisatoren.

In dem folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, daſs nicht nur die zur Reduktion gebrauchte Überspannung an den verschiedenen Depolarisatoren einen verschiedenen Wert hat, sondern daſs auch für ein und denselben Depolarisator das Depolarisationspotential an verschiedenen Metallen nicht das gleiche ist.

a) Bestimmung der Vergleichskurven in Kaliumsulfatlösungen.

Aus dem Bilde der kathodischen Polarisationskurve einer reduzierbaren Verbindung kann man nur dann ohne weiteres Schlüsse auf

das Depolarisationspotential ziehen, wenn der Kurvenanstieg oberhalb des theoretischen Entladungspotentials der H-Ionen liegt. Findet er an einem Metalle unterhalb desselben statt, so wird man stets die kathodische Polarisationskurve einer äquivalenten und gleich alkalischen Lösung von Sulfat oder irgend eines anderen, indifferenten Salzes an dem gleichen Metalle, die also den Verlauf der Kurve bei Abwesenheit des Depolarisators repräsentiert, zum Vergleiche heranziehen müssen, um entscheiden zu können, ob der Kurvenanstieg durch beginnende Reduktion oder durch die Wasserstoffentwickelung verursacht ist. Denn die von Caspari gefundenen Potentiale für die letztere an den verschiedenen Metallen in n-H_2SO_4 kann man nicht ohne weiteres als für 0.01 n-alkalische Lösungen gültig betrachten.

Die Beobachtung allein, ob gasförmiger Wasserstoff sichtbar wird oder nicht, ist mit Unsicherheit behaftet, und deshalb habe ich es vorgezogen, zunächst einmal an einer Reihe von Metallen die Zersetzungsspannungen zu bestimmen in einer Lösung:

$$^1/_1\ n\text{-}K_2SO_4,\ 0.01\ n\text{-}KOH.$$

Die hierbei gewonnenen Knickpunkte geben also die Wasserstoffentwickelungspotentiale an den verschiedenen Metallen in dieser Lösung.

Es mufs hervorgehoben werden, dafs die Übereinstimmung mit Ausnahme des Platins bei wiederholten Mefsungen an ein und demselben Metalle keine befriedigende war. Immerhin sind jedoch die Unterschiede zwischen den bei Gegenwart und Abwesenheit des Depolarisators gewonnenen Kurven genügend grofs, um eine Erkennung des Depolarisationspotentials in den meisten Fällen leicht zu ermöglichen.

Für einige Metalle sind die Zersetzungskurven für K_2SO_4 an den verschiedenen Metallen bei den entsprechenden Bestimmungen an Depolarisatoren beigezeichnet. Für einige andere kann man die Wasserstoffentwickelungspotentialen, resp. die Werte für die Überspannung aus der folgenden Tabelle 1 entnehmen.

Tabelle 1.

Metall	Absol. Pot. der Wasserstoffentwickelung	Überspannung gegen das theoretische Entladungspotential der H-Ionen
Pb	+0.95	0.54
Sn	+0.97	0.56
Cd	+0.98	0.57

Nur für Kupfer und Blei sollen die Zersetzungskurven in Fig. 10 hier einen Platz finden, da sie einige Besonderheiten zeigen.

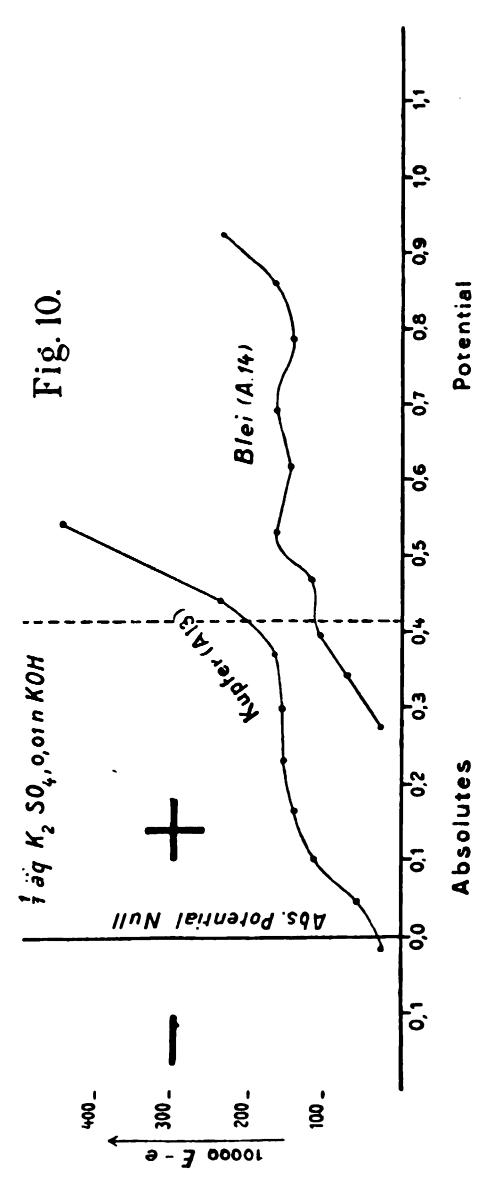


Fig. 10.

Kupferkathode: Draht, 2.7 cm lang, 0.7 mm dick. Bleikathode: Stäbchen 1.1 cm lang, 1.5 mm dick.

Befremdlich erscheint in beiden Fällen der frühzeitige Anstieg der Kurven weit oberhalb des Entladungspotentials des Wasserstoffs und der dann folgende, zur Abscissenachse parallele Verlauf. Beim Kupfer findet dann beim theoretischen Wasserstoffpotential ein zweiter Anstieg unter gleichzeitigem Auftreten von Wasserstoffbläschen statt, beim Blei erst oberhalb + 0.9 Volt, wo auch erst eine vermehrte Gasblasenbildung auftritt, während sich zwischen + 0.5 und + 0.9 Volt nur selten ein Bläschen zu erkennen giebt.

Was die Deutung dieser Erscheinung anlangt, so neigte ich im Anfang zu der Ansicht, dafs sich am Kupfer die von anderer Seite beobachtete Legierung des Kupferwasserstoffs bilde. Diese Vermutung mufste jedoch aufgegeben werden, da der schwarze Niederschlag sehr beständig war, was Kupferwasserstoff nicht ist. Ich glaube vielmehr jetzt, dafs der frühe Anstieg der Kurve durch Ausscheidung der Metalle selbst verursacht wird, indem sich diese unter dem Einflufs des gelösten Luftsauerstoffs spurenweise lösen.

b) Bestimmungen von Depolarisationspotentialen an verschiedenen Metallen.

Fig. 11. Kathodische Zersetzungskurve einer Lösung $^1/_{20}$ n-KJO_3, 0.01 n-KOH an platiniertem und glattem Platin.

Fig. 12 bis 16. Kathodische Zersetzungskurve einer Lösung $^1/_1$ n-KNO_3, 0.01 n-KOH an

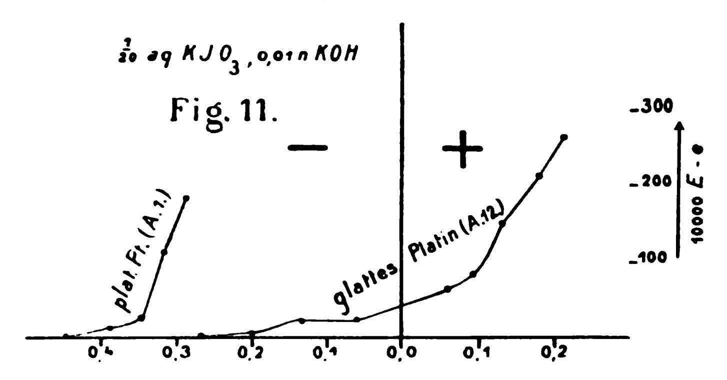
Fig. 12, platiniertem und glattem Platin (Draht 3 cm lang, 0.5 mm dick.)

Fig. 13, Eisen (Draht 3 cm lang, 0.5 mm dick).

Fig. 14, Quecksilber (kreisrunde Oberfläche, Durchmesser 1 cm).

Fig. 15, Zink (Stab 0.9 cm lang, 1.8 mm dick).

Die punktiert gezeichneten Kurven stellen wieder die unter denselben Bedingungen, also bei gleicher Versuchsanordnung mit den-



selben Metallkathoden in Lösungen von $^1/_1$ äqu. K_2SO_4, 0.01 n-KOH gewonnenen Resultate dar. Bei glattem und platiniertem Platin sind sie nicht mit eingezeichnet, da sie sich nicht wesentlich von denen des Salpeters unterscheiden.

Aus Fig. 11 ersieht man zunächst, dafs die Reduktion des Jodates am glatten Platin gegenüber der am platinierten eine ganz wesentliche Verzögerung erfährt, die nahezu 0.45 Volt ausmacht.

Aus Fig. 14 und 15 erkennt man, dafs an Zink und Quecksilber weit später die Kurve ansteigt als am Eisen.

Während am letzteren, an dem auch die Wasserstoffentwickelung reversibel erfolgt, schon zwischen + 0.4 und + 0.5 Volt Reduktion eintritt, ist dies beim Zink erst der Fall zwischen + 0.7 und + 0.8 Volt, beim Quecksilber gar erst unterhalb 0.8 Volt. Die

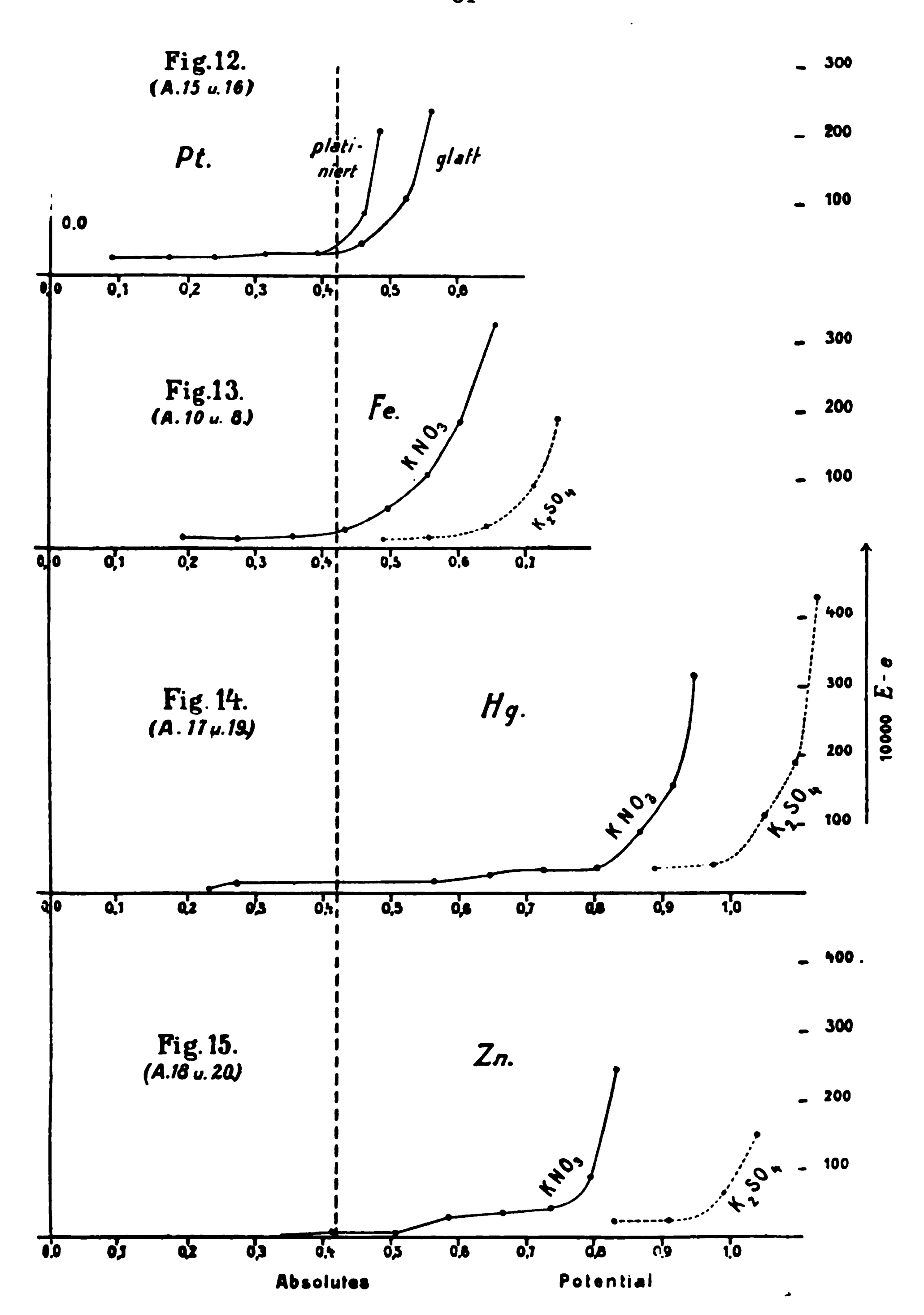


Fig. 12.
(A. 15 u. 16)
Pt.
platiniert
glatt
Fig. 13.
(A. 10 u. 8)
Fe.
KNO3
K2SO4
Fig. 14.
(A. 17 u. 19)
Hg.
KNO3
K2SO4
Fig. 15.
(A. 18 u. 20)
Zn.
KNO3
K2SO4
10000 E-e
Absolutes
Potential

letzten beiden Metalle bedürfen auch der gröfsten Überspannung zur Wasserstoffentwickelung.

Bei den Potentialen, bis zu denen die Zersetzungsspannungen der Depolarisatoren ausgeführt wurden, wurde keine Bildung von Gasblasen beobachtet.

Ich möchte erwähnen, dafs die gleichen Erscheinungen der Verzögerung der Reduktion an verschiedenen Metallen auch an Lösungen von Kaliumnitrit beobachtet wurden. Die mit diesem Depolarisator erhaltenen Resultate reihen sich jedoch besser weiter unten bei der Besprechung der stufenweisen Reduktion des Salpeters ein, so dafs sie hier fortgelassen sind.

Es sollen daher diese wenigen Beispiele genügen, um zu zeigen dafs das Depolarisationspotential einer reduzierbaren Verbindung keine absolute Gröfse ist, sondern in seinem Werte beeinflufst wird durch die Natur der als Kathode verwendeten Metalle und dafs gerade die beiden Metalle, bei denen Caspari eine starke Verzögerung der Wasserstoffentwickelung beobachtete, auch eine erhebliche Verzögerung der Reduktion hervorrufen.

c) Folgerungen aus den Zersetzungsspannungen für die praktische Elektrolyse.

Durch die Kenntnis der Wasserstoffentwickelungs- und Depolarisationspotentiale an den verschiedenen Metallen sind wir in den Stand gesetzt, einigermafsen vorherzusagen, wie sich die Verhältnisse bei der praktischen elektrolytischen Reduktion gestalten werden.

Was die Elektrolyse des Salpeters anlangt, so würde man ungefähr in folgender Weise schliefsen müssen.

Am platinierten und glatten Platin konnte man aus dem Bilde der Zersetzungskurven nnr folgern, dafs das Depolarisationspotential des Salpeters nicht höher liegt als das der Wasserstoffentwickelung. Am Eisen jedoch liegt das erster bei ca. + 0.5 Volt. Es ist nun möglich, dafs dieses auch das Depolarisationspotential des Salpeters am Platinmetall ist. Eintreffenden Falls dürfte dann bei Verwendung einer platinierten Platinkathode bei nicht zu starken Strömen kaum eine Reduktion stattfinden. da das Wasserstoffentwickelungspotential an diesem Metalle nicht weit unterhalb + 0.4 Volt liegt und bei diesem Potential der steile Anstieg der Stromdurchgangskurve auf eine grofse Geschwindigkeit der Wasserstoffentwickelung hindeutet. Am glatten Platin erfolgt der Stromdurchgang etwas

später und mit geringerer Intensität. Hier wird man unter einem geringeren Verlust an gasförmigem Wasserstoff das Depolarisationspotential des Salpeters erreichen, wenn dieses am Platin das gleiche ist wie am Eisen, und eine reichlichere Reduktion erzielen können.

Beim Eisen und Zink liegt das Potential der Wasserstoffentwickelung ein ganz Teil tiefer als das Depolarisationspotential, und es scheint bei ihnen nicht unmöglich zu sein, bei nicht zu starken Strömen sämtliche Stromarbeit zur Reduktion zu verwenden. Diese Erwartungen erfahren durch die folgenden Versuche eine Bestätigung.

Zu ihrer Ausführung diente ein Glasstandcylinder, der reichlich 100 ccm des Elektrolyten faſste. Durch den Luftdicht schlieſsenden Gummistopfen führten vermittelst Glasröhren die zwei Elektroden stets von der Gröſse 2×5 qcm. Ein Gasableitungsrohr gestattete die Zellengase aufzufangen und mit denen zu vergleichen, die ein gleichzeitig in den Stromkreis geschaltetes Knallgasvoltameter entwickelte.

Versuch 3 bis 6:

Lösung $^1/_1$ $n$$KNO_3$ (100 ccm).
$D_A = D_K = 0.1$ Amp. qcm.
Anode: glattes Platinblech.
Temp. 15—20° C. Stromstärke 1 Amp.

Versuchs-Nr.	Kathodenmetall	Gasentnahme nach Min.	ccm Wasserstoff aus		Prozente H_2 zur Reduktion verbraucht
			Knallgasvoltameter	Versuchszelle	
3	platiniertes Platin	60	40.8	34.7	14.9
		120	41.3	35.2	14.8
		240	34.9	29.7	14.8
4	glattes Platin	120	40.0	9.4	76.5
		240	40.5	10.0	75.3
5	Eisen	45	41.6	1.0	97.6
		160	44.4	1.2	97.3
6	Zink	120	40.7	1.3	96.8
		22 Std.	61.4	2.4	96.1

Der Gehalt der Zellengase an Stickstoff wurde nicht bestimmt.

Diese Versuche zeigen deutlich, welchen Einfluſs die Wahl des Elektrodenmaterials unter Umständen auf den Gang der Elektrolyse auszuüben vermag.

C. Die stufenweise Reduktion des Salpeters.

a) Allgemeines.

Die bisher angestellten Versuche beschäftigten sich lediglich damit, ganz allgemein das Depolarisationspotential einer reduzierbaren Verbindung zu bestimmen. Es wurde dabei aufser Betracht gelassen, welcher Art die bei der Reduktion an den verschiedenen Metallen entstehenden Verbindungen sind. Bei den jod- und bromsauren Salzen kann dies nicht zweifelhaft sein, da eine Bildung von unterjodigsauren und unterbromigsauren Salzen bei ihrer Reduktion nirgends beobachtet worden ist. Aus der Kenntnis ihrer Depolarisationspotentiale kann man infolgedessen einfache und sichere Schlüsse auf die Verhältnisse ziehen, welche bei der Elektrolyse im grofsen eintreten werden.

Nicht das gleiche gilt vom Salpeter. Bei seiner Reduktion zu Ammoniak bildet sich als Zwischenprodukt Nitrit, und zwar variieren die Mengenverhältnisse, wie auf Seite 3 und 4 erwähnt wurde (allerdings in sauren Lösungen), von Nitrit und Ammoniak bei Verwendung verschiedener Kathodenmetalle.

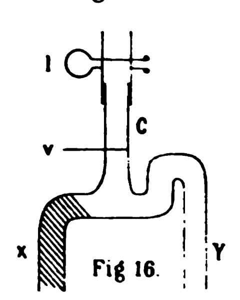


Fig 16.

Die Kenntnis des Depolarisationspotentials des Salpeters allein läfst hier nur erkennen, bei welchem Potential eine merkliche Reduktion überhaupt beginnt, aber nicht zu welcher Verbindung sie führt. Dazu ist es vielmehr nötig, die Depolarisationspotentiale derjenigen Verbindungen festzulegen, welche als Zwischenprodukte auf dem Wege der Reduktion zu Ammoniak auftreten.

Als solche Zwischenprodukte sollen aufser salpetriger Säure Hydroxylamin und Hydrazin in Betracht gezogen werden und Lösungen ihrer Salze in Bezug auf ihre Zersetzungsspannungen an verschiedenen Metallen untersucht werden.

Dabei zwingt der Umstand, dafs diese Verbindungen an der Anode der Oxydation unterliegen, Anoden- und Kathodenraum voneinander zu trennen. Dies geschah durch den in Fig. 16 gezeichneten, dreischenkeligen Gelatineheber. Die Lösung des Depolarisators (0.01 *n*-alkalisch) wurde hierbei in ein besonderes Gefäfs gebracht, während die Anodenlösung, welche wiederum aus einer Lösung $^1/_1$ *n*-KNO_3, 0.01 *n* KOH bestand, in der Krystallisierschale *A* Fig. 4 verblieb.

Der Schenkel y taucht in den Kathoden-, der Schenkel x in den Anodenraum A. Der schraffierte Teil in x ist eine gelatinierte Lösung von $^1/_1$ äqu. K_2SO_4. An dem Schenkel C ist ein Stück Gummischlauch angesetzt. Saugt man an demselben, bis die Flüssigkeit aus dem Kathodenraum bis etwa nach v gestiegen ist, und schliefst durch den Quetzschhahn l, so ist die Verbindung zwischen Anode und Kathode hergestellt.

Die nach oben gebogene Form des Schenkels y verhindert, dafs die eventuell durch die Einwirkung des Depolarisators auf die Gelatine veränderte Lösung in den Kathodenraum während der Dauer der Messung zurückgelangt.

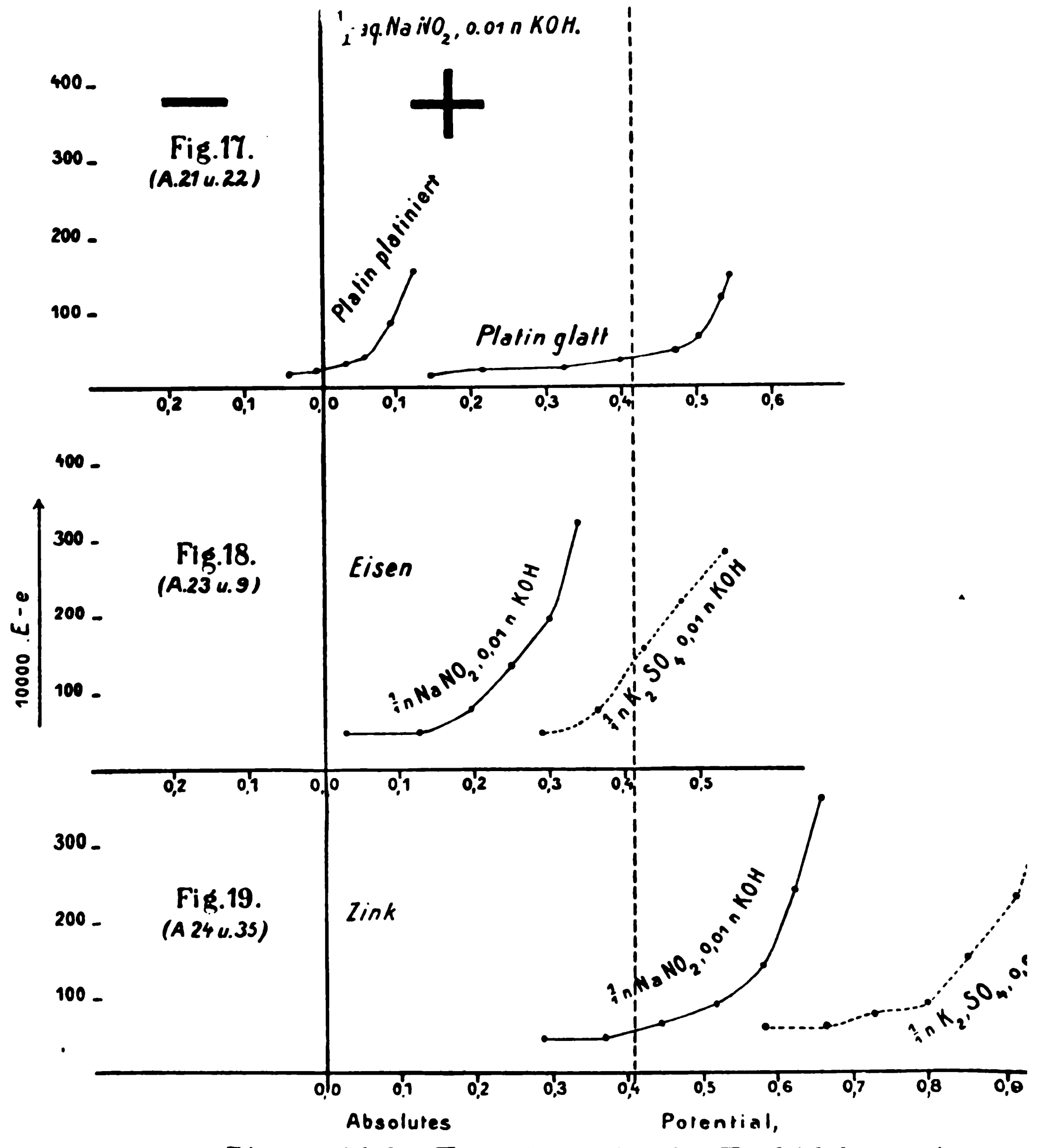
Leider sind die auf diese Weise erhaltenen Resultate mit den meisten bisher gewonnenen nicht direkt vergleichbar und entfernen sich von den Verhältnissen, die bei der praktischen Elektrolyse obwalten. Da durch den Gelatineheber der Elektrolytwiderstand aufserordentlich vergröfsert wird, so nimmt das Glied iw, welches ich als Mafs für die Stromstärke bei der graphischen Wiedergabe als Ordinate eingezeichnet habe, bei sehr kleinem i bereits grofse Beträge an, so dafs die Bestimmungen bei grofsem Elektrolytwiderstand einer verfeinerten Messung von i gleichkommt. Bei der Bestimmung von Zersetzungsspannungen von Depolarisatoren steigt infolgedessen, wie ich feststellte, die Stromdurchgangskurve im allgemeinen etwas früher an, wenn Anoden- und Kathodenraum durch den Gelatineheber getrennt waren, als wenn dies nicht der Fall war.

Der Knickpunkt in den so gewonnenen Kurven giebt uns daher nicht das Depolarisationspotential in dem Sinne, in dem wir es oben aufgefafst wissen wollten, wo wir es dahin definierten, dafs es das Potential sei, bei dem der zur Reduktion verwendete Wasserstoff an Menge derjenigen gleichkommt, die zur sichtbaren Wasserstoffentwickelung erfordert wird.

Trotzdem habe ich, da mir kein anderer Weg möglich erschien, die Bestimmungen ausgeführt. Indem ich alle in Betracht kommenden Zersetzungsspannungen von Depolarisatoren und auch Vergleichskurven der Kaliumsulfatlösungen mit dem gleichen Zellenwiderstand wiederholte, glaube ich, dafs die so gewonnenen Resultate hier, wo es sich lediglich um Vergleiche handelt, theoretisch verwertbar sind.

b) Bestimmung der kathodischen Polarisationskurve einer Lösung.

$^1/_1$ n-KNO_2, 0.01 n-KOH, am platinierten und glatten Platin, Eisen und Zink. (Fig. 17 bis 19).



Die gestrichelte Kurve ist wieder die Vergleichskurve einer Lösung $^1/_1$ n-K_2SO_4, 0.01 n-KOH bei gleichem Zellenwiderstand;

in Fig. 17 fällt dieselbe mit der am glatten Platin in der Nitritlösung zusammen.

Es sind hier nicht die sämtlichen noch an anderen Metallen gewonnenen Resultate graphisch wiedergegeben, da die Darstellung dadurch nur an Übersichtlichkeit verlieren würde. Es genügt, zu erwähnen, dafs sich die am Kupfer gewonnene Nitritkurve nicht sehr verschieden von der des Eisens, die des Quecksilbers nicht wesentlich von der des Zinks erwies.

Es tritt uns aus einer Betrachtung der Fig. 18 und 19 wiederum wie schon beim Salpeter die Thatsache entgegen, dafs eine Reduktion von gleichem Umfang am Zink bei einem um nahezu 0.3 Volt tieferen Potential eintritt als am Eisen. Das gleiche gilt auch vom Quecksilber.

Am glatten Platin findet erst Stromdurchgang statt beim Potential der Wasserstoffentwickelung, während am platinierten Platin schon zwischen $\pm$ 0.0 und $+$ 0.1 Volt die Kurve ansteigt.

Bei welchem Potential die Reduktion des Nitrits am glatten Platin beginnt, kann man aus diesen Versuchen nicht erkennen. Eine Vermutung läfst sich aus Nr. 8 der folgenden Versuchsreihe schöpfen.

c) Elektrolyse von Nitrit in gröfserem Mafsstabe an Kathoden von platiniertem und glattem Platin, Eisen und Zink.

Zur Ausführung der Versuche diente der auch schon zu Versuch 3 bis 6 verwendete und dort beschriebene Apparat.

Lösung $^1/_1\,n\,NaNO_2$ (100 ccm).
$Da = D_K = 0.1$ Amp.
Anode: glattes Platinblech.
Temp. 17—20° C. Stromstärke 1 Amp.

(Siehe Tabelle, S. 38.)

Überraschend ist in Nr. 7 die aufserordentlich geringe prozentische Reduktion am platinierten Platin. Aus der Zersetzungskurve in Fig. 17 hätte man schliefsen sollen, dafs überhaupt kein Wasserstoff gasförmig auftreten könnte, da das Depolarisationspotential ganz bedeutend höher liegt, als das der Wasserstoffentwickelung. Für diese Erscheinung habe ich eine bündige Erklärung nicht finden können.

Versuchs-Nr.	Kathodenmetall	Gasentnahme nach Min.	ccm Wasserstoff aus dem Knallgasvoltameter	ccm Wasserstoff aus der Versuchszelle	Prozente H_2 zur Reduktion verbraucht
7	platiniertes Platin	60	44.8	31.6	29.4
		120	40.6	34.4	15.2
8	glattes Platin	15	40.6	35.3	13.0
		30	45.8	35.6	26.2
		13 Std.	45.4	22.9	49.5
9	Eisen	60	65.8	2.6	96.0
		120	76.4	1.7	97.6
10	Zink	60	60.4	0.6	99.0
		120	70.2	0.8	98.8

Für das Eisen[1] und Zink war eine weitgehende Ausnutzung des Stromes zur Reduktion zu erwarten. denn bei beiden Metallen erfolgt der Kurvenanstieg in der Nitritlösung wesentlich höher als der in der K_2SO_4-Lösung, so dafs 96 bis 98 % des elektrolytischen Wasserstoffs zur Reduktion ausgenutzt werden.

Am glatten Platin ist die prozentische Reduktion des Nitrits in Versuch 8 wenigstens im Anfang nahezu 5 mal geringer als die des

---

[1] Einer interessanten Erscheinung sei noch Erwähnung gethan, welche bei der Elektrolyse mit Eisenkathode beobachtet wurde.

Innerhalb der ersten 45 Minuten der Elektrolyse entwickelt sich nur an den scharfen Kanten des Eisenbleches spärlich Wasserstoff, während von den Breitseiten der Platinanode ungewöhnlich grofse Blasen aufperlen. Trotz dieser Gasentwickelung entweicht aus der Zelle kein Gas. Im Gegenteil, aus der vorgelegten Wanne steigt Wasser in das Gasentbindungsrohr, und erst nach ca. 45 Minuten entweicht Gas. Nach dieser Zeit ist auch die Gasentwickelung an der Anode aufserordentlich schwach geworden. Öffnet man nach zweistündiger Elektrolyse die Zelle, so nimmt man Geruch nach salpetriger Säure wahr, welchem bald der des Ammoniaks weicht. Aufserdem kann man im ersten Moment des Öffnens braune Dämpfe bemerken. Die Gasentwickelung an der Anode scheint der sekundären Zersetzung von salpetriger Säure in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser ihren Ursprung zu verdanken. Das dabei sich bildende Stickoxyd vereinigt sich mit dem Sauerstoff der Luft, der sich im Anfang in der Zelle zwischen Elektrolyt und Stopfen befindet, zu NO_2 und veranlafst dadurch eine Volumkontraktion. Mit der Zeit beschränkt das kathodisch gebildete Ammoniak die Bildung freier Säure an der Anode, und die Gasentwickelung läfst nach. Nach Verbrauch des über dem Elektrolyten befindlichen Luftsauerstoffs wird wieder eine Vermehrung des Gasvolumens durch den entwickelten Wasserstoff stattfinden und dieser wird aus der Zelle entweichen.

Nitrats in Versuch 4. Dies deutet darauf hin, dafs am glatten Platin Nitrit schwerer reduziert wird als Nitrat.

Dem trägt auch die Thatsache Rechnung, dafs in Nr. 8 mit andauernder Elektrolyse der Betrag der Reduktion wächst in dem Mafse, als durch anodische Oxydation aus Nitrit Nitrat entsteht.

d) Bestimmung des Depolarisationspotentials des Hydroxylamins an verschiedenen Metallen.

Für platiniertes Platin, Zink, Eisen und Kobalt lassen sich die Resultate nicht graphisch wiedergeben. Platiniertes Platin zeigte bei —0.41 Volt, Eisen bei —0.064, Kobalt bei —0.274 und Zink bei + 0.490 Volt einen derartig starken Stromdurchgang, dafs sich

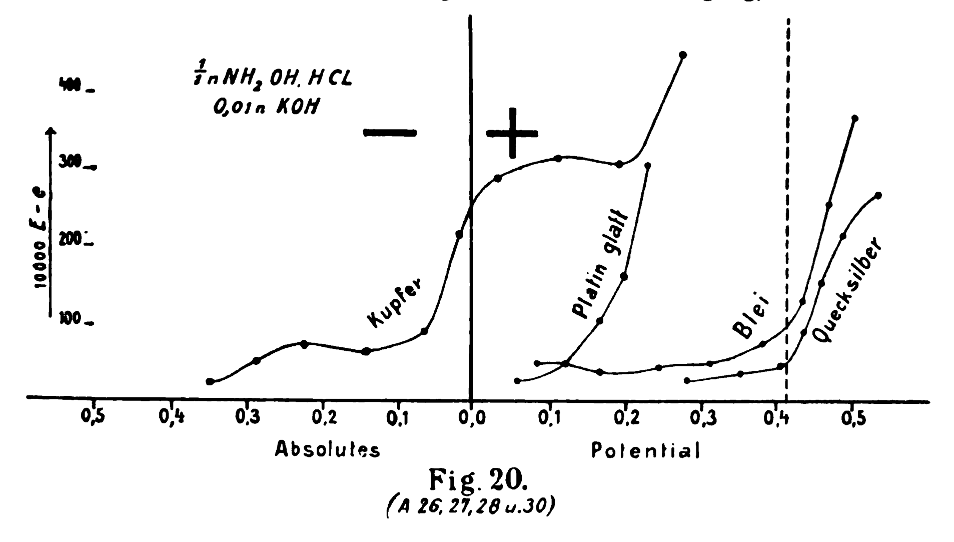


Fig. 20.
(A 26, 27, 28 u. 30)

durch vermehrte Polarisation das Potential der Kathode kaum steigern liefs. Eisen[1] und Kobalt werden durch die Lösung sichtbar angegriffen.

—0.41 Volt ist auch das absolute Potential, welches platiniertes Platin in derselben Lösung von Hydroxylamin zeigt. Wir haben also hier den Fall, dafs die Reduktion bei dem von der Theorie

[1] Beim Eisen speziell machte ich die Beobachtung, als ich einige Blechspäne in einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat in einem Reagenzrohr stehen liefs, dafs sich das Metall erst schwarz färbte, dann mit der Zeit braun. Beim Schütteln fiel der braune Überzug leicht ab, und der schwarze trat unter demselben hervor. Nach einigen Tagen war das metallische Eisen völlig verschwunden und in braunes Eisenoxyd übergegangen.

geforderten Potential merkbar ist, dafs es also zur Reduktion keiner Überspannung bedarf.

Etwas bessere Kurven liefsen sich am glatten Platin, Kupfer, Quecksilber und Blei erhalten, die ich deshalb in Fig. 20 wiedergeben will.

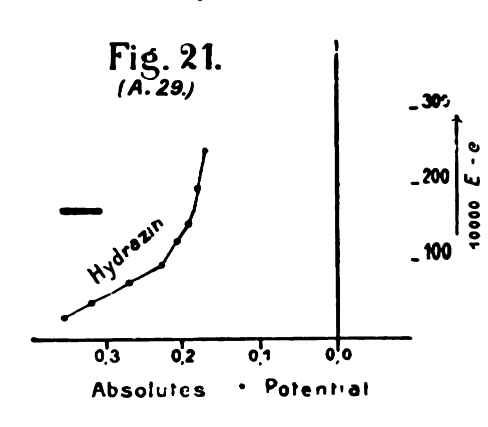
Fig. 20. Kathodische Polarisationskurven einer Lösung:

$^1/_1$ *n*-NH_2OH, HCl, 0.01 *n*-KOH am glatten Platin, Blei, Kupfer und Quecksilber.

Auf die Genauigkeit, mit der diese Kurven die Depolarisationspotentiale des Hydroxylamins an den verschiedenen Metallen wiedergeben, möchte ich weniger Wert legen, da ich bei Wiederholung der Versuche an ein und demselben Metalle schlecht übereinstimmende Resultate erhielt. Die Thatsache jedoch, dafs an allen Metallen das Potential des Reduktionsbeginns beim Hydroxylamin weit höher liegt, als beim Nitrit und Nitrat, dafs es also leichter reduzierbar ist, genügt für die hier anzustellenden Betrachtungen. Dies entspricht ganz der Thatsache, dafs ich Hydroxylamin bei der Elektrolyse in gröfserem Mafsstabe mit den neutralen Lösungen von Nitrat und Nitrit nicht habe beobachten können.

e) Hydrazin.

Obgleich meines Wissens bei der Elektrolyse von Nitraten eine Bildung von Hydrazin bisher nicht beobachtet worden ist, habe ich doch der Vollständigkeit halber noch die Zersetzungsspannung einer gesättigten Lösung von $NH_2NH_2H_2SO_4$, 0.01 *n*-KOH an platinierter Platinkathode untersucht. Fig. 21 giebt das Resultat graphisch wieder. (A. 29.)



Gemäfs der Schwerlöslichkeit des Salzes konnte nur eine sehr verdünnte Lösung zur Untersuchung gelangen. Wenn daher die Kurve mit denen der Normallösungen anderer Depolarisatoren nicht direkt vergleichbar ist, so zeigt sie doch, und das genügt für die Betrachtung, dafs das Hydrazin selbst in geringerer als normaler

Konzentration bei einem weit höheren Potential merklich reduziert wird, also weit leichter reduzierbar ist, als Salpeter und die bei seiner Reduktion zu Ammoniak entstehenden Zwischenprodukte.

f) Zusammenfassung.

Aus den Versuchen in den vorangehenden Abschnitten wurde ersehen, dafs Hydroxylamin und Hydrazin an allen untersuchten Metallen bei einem weit höheren Potential der Reduktion unterliegen, als der Salpeter. Bei der Elektrolyse des letzteren besteht also immer ein Potential, bei dem diese beiden Verbindungen kaum existieren können, da die geringsten Mengen sofort weiter reduziert werden müssen.

Am Eisen und Zink wird Nitrit früher reduziert, am Platin später als Nitrat.

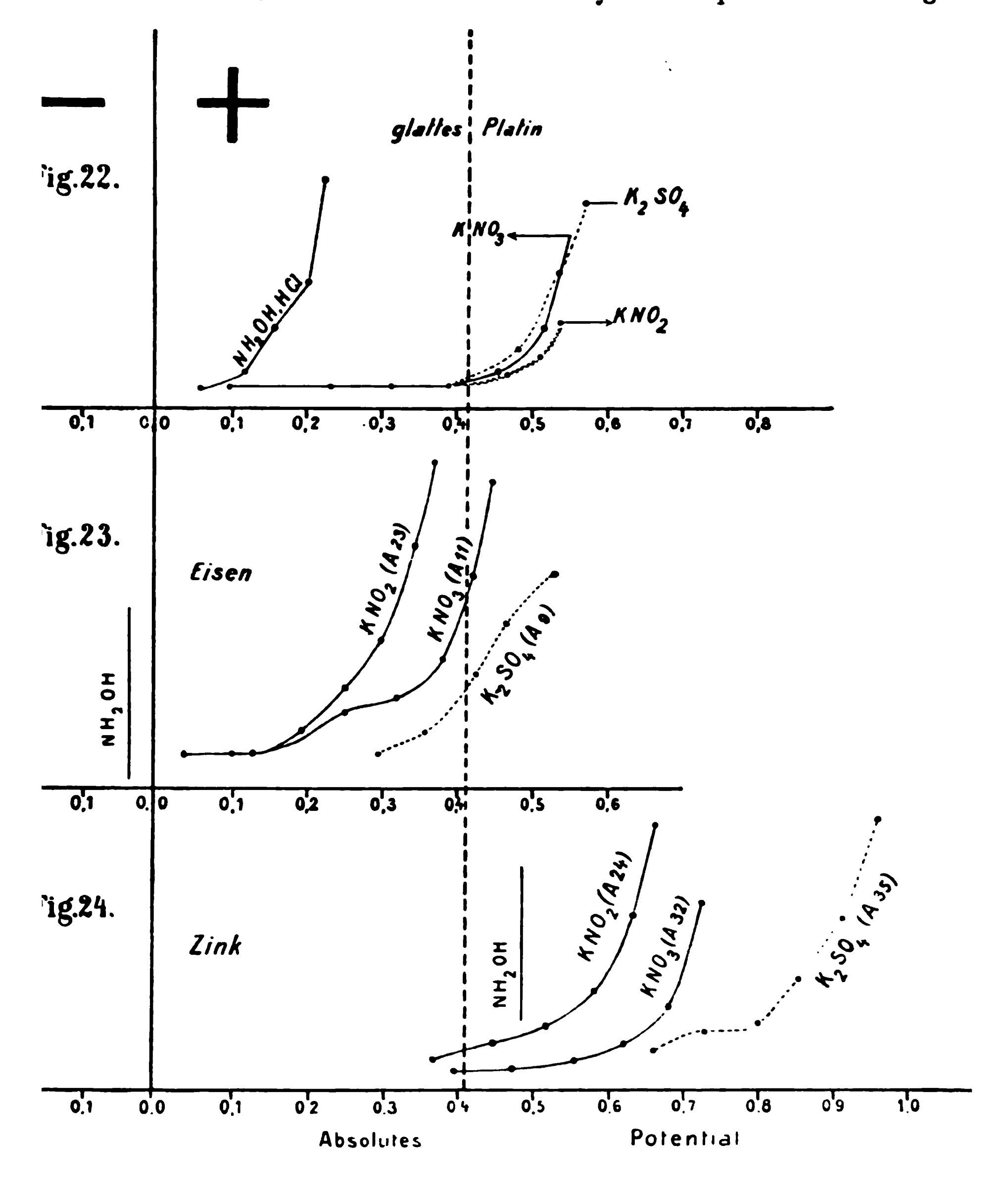
Um an diese Resultate einige Betrachtungen zu knüpfen und um eine bessere Übersicht in die hier obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen, lasse ich für glattes Platin, Eisen und Zink eine Zusammenstellung (für jedes einzelne Metall) der in äquivalenten und gleich alkalischen Lösungen von Hydroxylamin, Nitrat, Nitrit und Sulfat unter direkt vergleichbaren Bedingungen also bei gleichem Zellenwiderstand erhaltenen Zersetzungsspannungen folgen in Fig. 22 bis 24.

Wie aus Fig. 23 ersichtlich, beginnt z. B. am Eisen die Reduktion von Nitrit bei ca. + 0.2 bis + 0.3 Volt. Wenn aber durch eine Normallösung von Salpeter Strom geht, so hat, wie aus derselben Figur hervorgeht, die Kathode mindestens das Potential + 0.4 Volt. Bei diesem Potential wird also Nitrit sicherlich schon in geringerer als normaler Konzentration reduziert werden. Ein ähnliches gilt vom Zink.

Die Entstehung von Hydroxylamin scheint an diesen beiden Metallen überhaupt, den Kurven nach zu urteilen, nicht möglich zu sein.

Anders liegen die Verhältnisse am glatten Platin. Aus der Fig. 22, welche die Verhältnisse an diesem wiedergiebt, kann man nur ersehen, dafs Hydroxylamin, wenn auch nicht mit der gleichen Intensität wie am Eisen und Zink, bei einem Potential, das weit über dem Entladungspotential des Wasserstoffs liegt, bereits einer Reduktion unterliegt. Über das Depolarisationspotential des Nitrats und Nitrits giebt uns die Kurve keinen Aufschlufs. Aus einem Vergleich der Versuche 4 und 8 ging aber ganz unzweideutig hervor,

dafs die Reduktion des Nitrits am glatten Platin schwerer erfolgte als die des Nitrats. Bei der Elektrolyse der äquivalenten Lösungen



dieser beiden Verbindungen ergab sich unter sonst gleichen Bedingungen beim Nitrat eine Reduktion von gegen 75 %, beim Nitrit nur eine solche von 13 %. Das kann nur der Fall sein, wenn

das Depolarisationspotential der letzteren Verbindung tiefer liegt als das der ersteren. Denn je tiefer das Depolarisationspotential unter dem der Wasserstoffentwickelung liegt, ein um so gröfserer Teil der Stromarbeit mufs auf die Wasserstoffentwickelung entfallen.

Am glatten Platin liegen also die Verhältnisse gerade umgekehrt wie am Eisen und Zink. An ihm können gröfsere Mengen von Nitrit bestehen bleiben, da zu dessen weiterer Reduktion ein tieferes Potential erfordert wird.

In den folgenden, in gröfserem Mafsstabe ausgeführten Versuchen sollen diese Verhältnisse einer quantitativen Prüfung unterzogen werden.

Es wurden Normallösungen von Salpeter unter Zuhilfenahme eines Thondiaphragmas elektrolysiert. In einer kleinen Thonzelle, die 40 ccm fafste, befand sich die Platinanode (2 × 5 qcm), aufserhalb derselben die gleich grofse Kathode, bestehend aus dem in Rubrik 3 verzeichneten Metall.

Die Kathodenlauge wurde durch einen schwachen Strom von Wasserstoff in Bewegung erhalten.

Dauer der Elektrolyse 3 Stunden, Stromstärke 1 Amp.

Versuch 9 bis 11.

Versuchs-Nr.	Kathode aus	Klemmenspannung in Volt	Ammoniak in g
11.	glattes Platin	4.8	0.0416
12.	Fe	4.38	0.1894
13.	Zink	4.5	0.1210

In Übereinstimmung mit den aus den Figuren 22 bis 24 gezogenen Schlüssen zeigen diese Versuche, dafs sich am Eisen und Zink am meisten Ammoniak bildet.

Am Eisen entsteht jedoch, trotzdem die Klemmenspannung am geringsten ist, das meiste Ammoniak.[1]

---

[1] Ganz ähnliche Unterschiede beobachtet man bei der rein chemischen Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure, die man ja in gewissem Sinne mit der elektrochemischen Reduktion in Parallele setzen kann, wie das Haber hervorhebt. Zur Überführung derselben in Ammoniak soll sich nach Ulsch (*Zeitschr. analyt. Chem.* **30**, 175) Zink nicht eignen, da stets salpetrige Säure entsteht, wodurch ein Verlust an Stickstoff bedingt ist, während nach Schmidt *Chem. Ztg.* **1890**, 1410) ein Gemisch von Zink- und Eisenpulver geeignet ist.

In dem Falle also, wo die Reduktion einer Verbindung in mehreren Stufen erfolgt, bestätigt sich die Ansicht, dafs an einem Metall, an dem man bei kathodischer Polarisation infolge der Überspannung zu einem tieferen Potential gelangt als an einem anderen, infolge der dadurch gesteigerten Reduktionsenergie die Bildung des weitgehendsten Energieproduktes bevorzugt wird, nicht in ihrer Einfachheit. Die bei der stufenweisen Reduktion des Salpeters gewonnenen Resultate weisen vielmehr darauf hin, dafs die Verhältnisse komplizierterer Natur sind, indem Zink ein tieferes Potential zeigt als Eisen und trotzdem am letzten sich mehr Ammoniak bildet.

Wir haben oben auseinandergesetzt, dafs theoretisch eine Verbindung reduziert werden kann, wenn ihr Oxydationspotential nach der positiven Seite hin um ein Geringes überschritten ist. Bei diesem Potential tritt der Wasserstoff mit einer Dichte resp. mit einem Drucke auf, welcher zur Reduktion mindestens verlangt wird.

Wir fanden jedoch, dafs bei diesem Potential in den meisten Fällen eine merkliche Reduktion noch nicht zu bemerken ist, sondern dafs es einer mehr oder weniger grofsen Überspannung bedarf. Durch ein Tieferlegen des Potentials wird nun allerdings der Wasserstoffdruck vergröfsert. Wenn wir aber eine merkliche Reduktion erst bei einer bestimmten Überspannung beobachten, so scheint mir das Wesentliche nicht darin zu liegen, dafs wir durch diese Überspannung Wasserstoff von höherem Druck erhalten, denn wir bedürfen ja seiner nicht, sondern lediglich darin, dafs wir eine Beschleunigung der Reduktion durch sie herbeiführen.

Denn wenn ich mit Wasserstoff von einem bestimmten Drucke resp. von einem bestimmten Potential eine chemische Verbindung auf ihre weitgehendste Reduktionsstufe zu bringen vermag, so gelange ich mit einem vielfach höheren Drucke auch nur zu dieser Verbindung. Ein Unterschied in der Wirkung kann nur darin bestehen, dafs die resultierende Menge, d. h. dafs die Geschwindigkeit im letzteren Falle eine gröfsere ist.

Aus der Thatsache, dafs erst eine Überspannung eine Reduktion merklich macht, würde also folgen, dafs wir durch Vertiefung des Potentials die Reduktionsgeschwindigkeit zu steigern im stande sind.

Nun erhöhen aber auch positiv katalytisch wirkende Metalle die Reaktionsgeschwindigkeit, so dafs eine vermehrte Polarisation

Bei der Einwirkung von Eisen allein auf Salpetersäure findet nach SCHÖNBEIN (*Journ. prakt. Chem.* 84, 204) keine Bildung von salpetriger Säure statt, die Reduktion bis zum Ammoniak erfolgt ohne Bildung von Zwischenprodukten.

und positiv katalytischer Einfluſs gleichwertig erscheinen. So kann es denn kommen, daſs ich bei weit auseinander liegenden Potentialen zu einem und demselben Produkte gelange, wenn ich einmal ein stark katalytisch wirkendes Metall habe, das andere Mal nicht.[1]

In diesem Sinne wird es erklärlich, daſs man am Eisen und Zink zum Ammoniak gelangt, trotzdem das Potential am ersten Metall um ca. 0.3 Volt höher liegt als am letzteren, wenn man nämlich dem Eisen einen stärkeren positiv katalytischen Einfluſs zuschreibt als dem Zink.

Es geht aber weiter hieraus hervor, daſs im Falle, wo es sich um eine Reduktion in mehreren Stufen handelt, man nicht berechtigt ist, ohne weiteres bei einem Vergleich zweier Metalle, die bei gleicher, durch die Lösung eines Depolarisators gehenden Strommenge verschiedene Potentiale aufweisen, zu schlieſsen, daſs an dem Metalle, an dem man das tiefere Potential beobachtet, die weitgehendste Reduktion zu erwarten ist, wenn nämlich beide Potentiale tiefer liegen, als das Oxydationspotential der zu reduzierenden Verbindung und als dasjenige sämtlicher Zwischenprodukte.

Wenn wir bei dem Beispiel der Reduktion des Salpeters bleiben, so ist es wohl denkbar, daſs das bei einer bestimmten Strommenge an der Zinkkathode erreichte tiefe Potential wohl die Reduktion des Nitrats zu Nitrit, nicht aber in gleichem Maſse die des Nitrits zu Ammoniak beschleunigt, während der katalytische Einfluſs an der Eisenkathode bei dem höheren Potential beide Reaktionen gleichmäſsig begünstigt.

In diesem Sinne ist es dann wiederum erklärlich, daſs sich am Eisen bei höherem Potential reichlichere Mengen von Ammoniak bilden als am Zink bei tieferem Potential.

Dadurch, daſs eine Vertiefung des Potentials in gewissem Sinne gleichwertig ist mit der katalytischen Wirkung, komplizieren sich die Verhältnisse in der Weise, daſs man aus einer einfachen Betrachtung der Potentialwerte an verschiedenen Metallen keinen Schluſs ziehen kann auf den Sinn einer Reduktion.

Nur dann könnte man z. B. bei der Reduktion des Salpeters sagen, am Zink muſs ich infolge des tieferen Potentials Ammoniak erhalten, am Eisen infolge des höheren nur Nitrit, wenn das Potential, welches das Zink zeigt, tiefer liegt als das Oxydationspotential so-

---

[1] Einen Einfluſs katalysch wirkender Metalle auf das Kathodenpotential bei der elektrolytischen Reduktion hat schon HABER als möglich hingestellt.

wohl des Nitrats als des Nitrits, während das, welches ich am Eisen beobachte, zwar tiefer liegt als das des Nitrats, aber höher als das des Nitrits. Denn dann habe ich am Zink Wasserstoff von einem Druck, der theoretisch beide Verbindungen zu reduzieren im stande ist, am Eisen nur einen solchen, der Nitrat zu Nitrit zu reduzieren vermag, nicht aber Nitrit zu Ammoniak.

Dafs die durch Potentialvertiefung erreichte Reduktionsbeschleunigung eine verschiedene sein kann, je nach dem Metall und je nach dem Depolarisator, giebt sich darin zu erkennen, dafs am Platin Nitrat leichter reduziert wird, als Nitrit, während am Zink und Eisen das Umgekehrte zutrifft.

Oxydations- und Depolarisationspotential, das letztere in dem auf Seite 438 entwickelten Sinne, unterscheiden sich hiernach in der Weise, dafs das erstere lediglich den Wert angiebt, bei dem der Wasserstoff den zur Reduktion benötigten Druck hat, während in dem letzteren gleichzeitig der Begriff der Geschwindigkeit enthalten ist.

Würden bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols die Dinge ähnlich liegen, wie bei der des Salpeters, könnten wir also dem Nitrat das Nitrobenzol, dem Nitrit das Nitrosobenzol an die Seite stellen, dann würden diese Betrachtungen Bedenken darüber entstehen lassen, ob die reichlichere Anilinbildung, welche Elbs an einer Zinkkathode gegenüber einer Platinkathode beobachtete, aus dem Grunde dem tieferen Potential zuzuschreiben ist, weil wir durch dieses den Wasserstoff auf ein höheres Energieniveau heben, resp. Wasserstoff von höherem Druck erhalten.

Es würde sich hier um die Frage handeln: Liegt das Potential, welches man am Platin bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols beobachtet, unterhalb des Oxydationspotentials des Nitrosobenzols und β-Phenylhydroxylamins oder nicht? Ist ersteres der Fall, dann ist theoretisch von Potential wegen kein Grund vorhanden, warum nicht auch am Platin Anilin auf dem geraden Wege über Phenylhydroxylamin entstehen sollte.

Das Nichtauftreten dieser letzten Verbindung kann dann nur darin begründet sein, dafs durch das Platin zwar die Reduktion des Nitrobenzols zu Nitrosobenzol bei dem herrschenden Potential katalytisch begünstigt wird, nicht aber in gleichem Maſse die weitere Reduktion des letzteren, während am Zink die durch Potentialvertiefung erreichte Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit sich auf beide Verbindungen erstreckt.

Dann wäre die geringe Anilinbildung am Platin dadurch zu

erklären, dafs an ihm das Nitrosobenzol, da seine weitere Reduktion nicht in gleichem Mafse wie am Zink begünstigt wird, einige Beständigkeit besitzt, um der sekundären Reaktion, also der Vereinigung mit den aus ihm entstehenden Phenyl-β-hydroxylamin zu Azooxybenzol im Sinne des Haber'schen Reaktionsschemas, zu unterliegen, so dafs das β-Phenylhydroxylamin der direkten weiteren elektrolytischen Reduktion durch diese Reaktion entzogen wird, während am Zink das Nitrosobenzol sofort weiter reduziert werden, somit Phenylhydroxylamin im Überschufs gegen Nitrosobenzol entstehen und der direkten elektrolytischen Reduktion zu Anilin unterliegen mufs.

Aus diesen Betrachtungen würde aber weiter hervorgehen, dafs ein tiefes Potential für die Anilinbildung nicht an und für sich, sondern nur für ein bestimmtes Metall wesentlich ist, so dafs wir auch bei dem am Platin beobachteten Potential zum Anilin gelangen können, wenn wir nur ein Metall als Kathode verwenden, welches bei diesem Potential sowohl die Reduktion des Nitrobenzols als auch die des Nitrosobenzols genügend beschleunigt.

Wir sahen, dafs beim Salpeter die Reduktion sowohl des Nitrats als des Nitrits am Eisen bei höherem Potential erfolgt, als am Platin. Eine Kontrolle, ob bei der Reduktion des Nitrobenzols die Dinge ähnlich liegen, liefs sich nicht durchführen.

Bei Verwendung von Eisenkathoden gehen unter den von Elbs angegebenen Bedingungen solche Massen von Metall in Lösung, dafs man die elektrochemische und rein chemische Einwirkung auf den Elektrolyten nicht zu trennen vermag.

Die Versuche ergaben, dafs am glatten Platin das Nitrit schwerer reduziert wird als das Nitrat, und liefsen daher vermuten, dafs an diesem Metall bei gleicher Konzentration das Depolarisationspotential des Nitrits tiefer liegt als das des Nitrats. Dieser Umstand läfst es als möglich erscheinen, dafs man an diesem Metalle bei Innehaltung eines bestimmten Potentials, welches das Depolarisationspotential des Nitrits nicht erreicht, bei einer Reduktionsstufe, nämlich der von Nitrat zu Nitrit, stehen bleiben kann, was am Eisen und Zink nicht möglich ist. Denn nimmt man eines dieser beiden Metalle als Kathode, so ist eben, wenn überhaupt Strom durch die Nitratlösung geht, das Depolarisationspotential auch des Nitrits weit überschritten, und deshalb mufs dieses, wenn es bei der Reduktion sich gebildet hat, gleich weiter reduziert werden.

Es scheint, als ob es gerade diesem Umstande zu verdanken wäre, dafs Haber bei Innehaltung eines bestimmten Potentials an

Platinkathoden die Reduktion des Nitrobenzols auf einer Stufe aufhalten konnte.

Durch Steigerung des Kathodenpotentials am Platin bis zu dem Werte, den das Zink aufweist, erreicht man im übrigen durchaus nicht gleiche Verhältnisse. Denn bei gleichem Kathodenpotential ist die Stromdichte am Platin bei weitem gröfser als die am Zink.

Aus den Kurven, die mit Platin und Zink in Fig. 22 und 24 in Salpeterlösungen erhalten wurden, folgt, dafs ungefähr die gleiche Strommenge durch den Elektrolyten geht, wenn das Platin das Potential + 0.53 Volt, das Zink + 0.71 Volt zeigt. Würde ich jetzt das Platin bis zum Potential + 0.71 Volt polarisieren, so würde ein ganz bedeutendes Vielfache der bei diesem Potential am Zink beobachteten Strommenge durch den Elektrolyten gehen. Durch eine erhöhte Stromdichte verschieben sich aber die Konzentrationsverhältnisse zwischen den einzelnen Depolarisatoren und weiter durch vorangehende H_2-Entwickelung die Alkalität an der Elektrode und damit auch ihre Depolarisationspotentiale (s. Abschnitt E. S. 51).

Man kann also selbst bei gleich grofsen Elektroden die bei ein und demselben Potential erhaltenen Resultate an verschiedenen Metallen nicht direkt miteinander vergleichen.

D. Die elektrolytische Reduktion des Chlorats.

Die bei der elektrolytischen Reduktion neutraler Alkalichloratlösungen an verschiedenen Metallen eintretenden Verhältnisse sind eingehend von Foerster[1] studiert worden. Das Resultat seiner Untersuchungen läfst sich dahin aussprechen, dafs eine starke Reduktion am Eisen, eine schwache am Kobalt zu beobachten ist, dafs dieselbe aber an einer ganzen Reihe anderer Metalle völlig ausbleibt.

Während also beim Salpeter aufser am Eisen auch an anderen Metallen, besonders an den elektropositiven und am Quecksilber, eine Reduktion festgestellt wurde, ist es beim Chlorat lediglich das Eisen, an welchem diese in gröfserem Mafse gelingt.

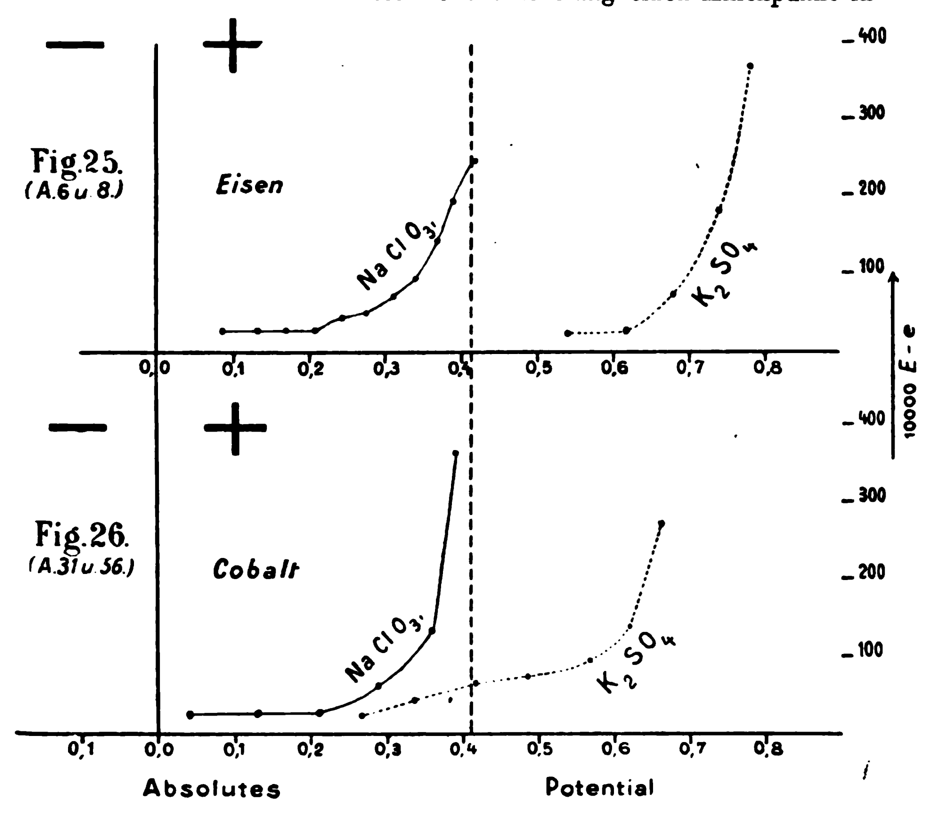
Die Sonderstellung, welche hier dieses Metall einnimmt, berechtigt dazu, die Untersuchungen der elektrolytischen Reduktion des Chlorats gesondert zu behandeln.

Ich habe mit Hilfe der Bestimmung von Zersetzungsspannungen versucht noch ein anderes Metall zu finden, welches die gleichen Eigenschaften wie das Eisen zeigte, um dadurch dem Wesen der Erscheinung auf den Grund zu kommen. Es wurden hierbei glattes

[1] l. c.

und platiniertes Platin, Gold, Silber, Eisen, Kobalt, Kupfer, Nickel, Zinn, Zink, Blei und Cadmium in Betracht gezogen.

Es würde ermüden, die Resultate alle graphisch wiederzugeben; es genügt zu erwähnen, dafs sich sämtliche Metalle mit Ausnahme des Eisens und Kobalts nicht wesentlich anders verhielten, in Lösungen von Natriumchlorat wie in solchen von Kaliumsulfat, dafs also erst die sichtbare Wasserstoffentwickelung einen Knickpunkt in



den Kurven erkennen liefs. Die Kurven für Eisen und für Kobalt finden sich in den folgenden Fig. 25 und 26.

Die Figuren zeigen, dafs an beiden Metallen die Zersetzungskurven oberhalb des Wasserstoffpotentials ansteigen.

Es wurden schliefslich noch neutrale Normallösungen von Natriumchlorat in gröfserem Mafsstabe in der gleichen Weise, wie Versuch 3 bis 6, angestellt, die ich ebenfalls nur in ihrem Gesamtresultat mitteilen möchte.

Am Blei, Zink, Kupfer, glattem Plattin, grau und schwarz

platiniertem Platin, Nickel, Gold, Silber und Kobalt konnte ich keine Reduktion des Chlorats feststellen, sondern nur am Eisen (ca. 23 %). Dies ist lediglich eine Bestätigung der Angaben von FOERSTER. Letzterer hat aber auch am Kobalt eine wenn auch geringere Reduktion, als am Eisen wahrgenommen. Auch aus der in Fig. 26 gegebenen Zersetzungskurve am Kobalt, wo der Stromdurchgang oberhalb des Wasserstoffpotentials stattfindet, hätte man auf eine Reduktion an diesem Metalle schliefsen sollen.

Für die geringe Übereinstimmung zwischen den aus der Bestimmung der Reduktionsspannung am Kobalt zu erwartenden und bei der praktischen Elektrolyse gefundenen Resultaten habe ich keine Erklärung finden können. Trotzdem die gleichen Versuche wiederholt wurden mit Kobaltblech, das einmal mechanisch gereinigt, einmal mit Salpetersäure angeätzt, und einmal galvanisch mit Kobalt überzogen war, blieb die Reduktion in allen drei Fällen aus.[1]

Fragt man sich, wodurch diese Sonderstellung des Eisens bedingt wird, so kommt man wieder zu der schon bei der Nitratreduktion geäufserten Vermutung, dafs dieses Metall ganz besonders befähigt ist, katalytisch beschleunigend auf Reduktionsvorgänge zu wirken.

Dafs man auch an dem elektropositiven Zink trotz des tiefen Potentials, zu welchem man an diesem Metalle infolge der für die Wasserstoffentwickelung benötigten Überspannung gelangt, Chlorat nicht reduzieren kann, scheint zu erweisen, dafs unter Umständen eine bedeutende Vertiefung des Potentials die Reduktion nicht auf die gleiche Geschwindigkeit zu bringen vermag, die ein katalytischer Einflufs hervorruft.

Es wäre ja denkbar, dafs bei einem noch tieferen Potential als dem Wasserstoffentwickelungspotential des Zinks die durch Potentialvertiefung erreichte Reduktionsgeschwindigkeit gleich derjenigen würde, die der katalytische Einflufs am Eisen bei einem höheren Potential hervorruft. Zu diesem tiefen Potential aber können wir am Zink nicht ohne weiteres gelangen, da das Dazwischenkommen der Wasserstoffentwickelung eine Grenze setzt.

Nur wenn wir ein Metall hätten, welches zur Wasserstoffentwickelung einer noch höheren Überspannung bedürfte, als das Zink, wäre es denkbar, dafs sich bei dem an ihm erreichten tiefen Potential die Reduktionsgeschwindigkeit so steigern liefse, dafs sie merklich würde.

[1] Erwähnt sei, dafs die Perchloratbildung stark beeinträchtigt wird, wenn Spuren eines Kobaltsalzes in die Lösung des Chlorats gelangen.

E. Einflufs der Hydroxylionenkonzentration auf den absoluten Wert des Depolarisationspotentials.

Alle bisher angestellten Versuche beziehen sich auf neutrale oder genauer genommen auf ganz schwach alkalische Lösungen. Daraufhin, dafs in sauren Lösungen andere Verhältnisse auftreten, deuten schon die Arbeiten von VOEGE,[1] der in sauren Chloratlösungen eine elektrolytische Reduktion an Zink- und Cadmium- und selbst an Platinkathoden beobachtet hat, was ja in neutralen Lösungen nicht der Fall war.

Was die Verschiedenheit der Reduktionserscheinungen zwischen neutralen und alkalischen Lösungen anlangt, so läfst sich nur über das absolute Potential, bei dem theoretisch die Reduktion beginnen sollte, etwas voraussagen. Dieses ist ja, wie auf Seite 13 entwickelt wurde, das Oxydationspotential, dessen Wert durch die Formel

$$10) \qquad \pi = RT \ln \frac{C_{O_1}}{c_{OH}}$$

ausgedrückt wurde.

C_{O_1}, der Lösungsdruck des in dem Depolarisator enthaltenen Sauerstoffs, hat einen für einen bestimmten Depolarisator gegebener Konzentration konstanten Wert, während c_{OH}, die Konzentration der OH-Ionen, je nach der Zusammensetzung des Elektrolyten verschieden sein kann.

Nach NERNST ändert sich nun bei einer Veränderung der Konzentration einwertiger Ionen um eine Zehnerpotenz das Potential um 0.056 Volt. Wenn also das Oxydationspotential eines Depolarisators nur von den hinter dem Logarithmus stehenden Gröfsen abhängig ist, so mufs es bei konstantem C_{O_1} mit der Verringerung der OH-Ionenkonzentration um eine Zehnerpotenz um 0.056 Volt negativer werden, und es müfste sich der theoretische Beginn der Reduktion im gleichen Sinne verschieben.[2]

---

[1] l. c. S. 4.

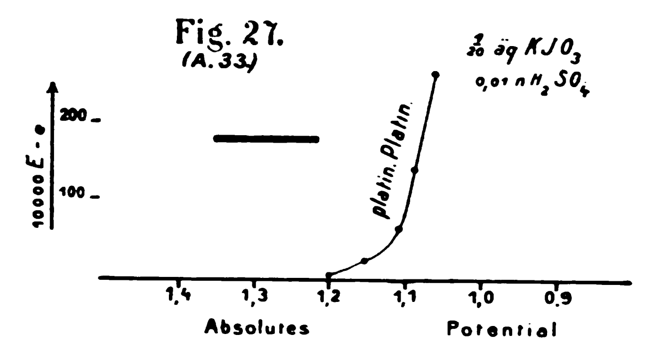
[2] Auf die Beobachtung dieses Umstandes ist meines Erachtens nach bei den bisherigen Bestimmungen von Oxydations- und Reduktionsketten nicht genügend Wert gelegt worden.

Die blofse Lösung eines Salzes in Wasser ist meist nicht neutral im wahren Sinne des Wortes, und wie schon oben betont, vermögen gerade an der Grenze der Neutralität die kleinsten Spuren von Säure oder Alkali die Werte nicht unerheblich zu beeinflussen. So konnte es kommen, dafs IHLE (*Zeitschr. phys. Chem.* **19**, 587) sagt: „Das Potential (der Salpetersäure) nimmt mit dem Konzentrationsgrade der Salpetersäure zu. BANCROFT konnte bei seinen

Wenn nun auch, wie gefunden wurde, die merkliche Reduktion einer reduzierbaren Verbindung nicht bei dem theoretisch zu erwartenden Potential eintritt, sondern erst bei dem Depolarisationspotential, Oxydations- und Depolarisationspotential also nicht indentisch sind, so liegt doch das letztere wahrscheinlich nur um einen bestimmten Betrag unter dem ersteren, und es ist daher zu erwarten, dafs auch das Depolarisationspotential einen negativeren Absolutwert erhält, wenn die Konzentration der OH-Ionen vermindert wird.

Ich begnüge mich, das Zutreffende dieser Annahme am folgenden Beispiel zu erweisen.

Kathodische Polarisationskurve einer Lösung: $^1/_{20}$ äqu. KJO_3, 0.01 n-H_2SO_4. Kathode: platiniertes Platin.



In einer 0.01 n-sauren Alkalijodatlösung erfolgt also der Stromdurchgang bei einem um 0.7 bis 0.8 Volt höheren absoluten Potential, als in einer 0.01 n-alkalischen (s. Fig 5).

Die Thatsache, dafs in OH-reichen Lösungen die Reduktion bei tieferem absoluten Potential erfolgt als in OH-armen, verdient in den Fällen Beachtung, wo wir an einem Metall zum Depolarisationspotential eines neutralen Salzes nur über das Wasserstoffentwickelungspotential hinweg gelangen können. Angenommen z. B., wir wollen am platinierten Platin einen Depolarisator elektrolytisch

Untersuchungen über Oxydations- und Reduktionsketten einen solchen Einflufs der Konzentration nicht nachweisen."

Bancroft hat dieses wohl im allgemeinen nur behauptet von der Konzentration eines Salzes. Wenn Ihle die Konzentration seines Depolarisators, der Salpetersäure, erhöht, so erhöht er gleichzeitig diejenige der Wasserstoffionen der Lösung, resp. vermindert er die OH-Ionenkonzentration, und das Potential des Depolarisators mufs im Sinne der obigen Anschauung negativer werden.

reduzieren, dessen Depolarisationspotential um 0.2 Volt tiefer liegt als das Wasserstoffentwickelungspotential, so werden wir nach Überschreiten des letzteren, noch bevor wir zum Depolarisationspotential gelangt sind, einen unter Umständen bedeutenden Stromanteil auf die Entladung des Wasserstoffs zu Gas verwenden müssen. Hierdurch wird die Lösuug an der Kathode selbst alkalisch, und zwar um so mehr, je mehr wir durch gesteigerte Polarisation das Depolarisationspotential zu erlangen streben. Dadurch wird aber die Reduktion immer mehr erschwert, und es kann der Fall eintreten, dafs diese in Wirklichkeit bei einem weit tieferen Potential einsetzt, als dies ohne vorhergegangene Wasserstoffentwickelung hätte geschehen können, bezw. ganz ausbleibt.

F. Beziehungen zwischen Depolarisationspotential und rein chemischer Einwirkung von Metallen auf Depolarisatoren.

Die Kenntnis von der Existenz der Depolarisationspotentiale scheint einiges Licht zu werfen auf die rein chemische Eiwirkung von Metallen auf Depolarisatoren. Sie vermag eine vorläufige Antwort zu geben auf die Frage, warum die mannigfachen Kombinationen von Metall und Säure oder Metall und Alkali oft so verschieden sind in ihrer Wirkung.

Man könnte für diese Erscheinungen ähnliche Uberlegungen anstellen wie für die durch Berührung eines Metalls mit einer Lösung hervorgerufene Wasserstoffentwickelung. Für das Stattfinden der letzteren existiert nach Nernst folgende Bedingung. Es mufs

$$\frac{RT}{n}\ln\frac{C_m}{c_m} > RT\ln\frac{C_H}{c_H} \tag{11}$$

sein, wo C_m und C_H die Lösungsdrucke des Metalls bezw. des Wasserstoffs von Atmosphärendruck, c_m und c_H die Ionenkonzentration des Metalls bezw. des Wasserstoffs in der Lösung sind.

In dieser Gleichung bedeutet der rechts stehende Ausdruck das Potential, welches Wasserstoff von Atmosphärendruck in einer Lösung von der Konzentration c_H am platinierten Platin zeigt, also auch das theoretische Entladungspotential der Wasserstoffionen.

Das Potential, bei dem theoretisch die Reduktion einer reduzierbaren Verbindung beginnen sollte, ist, wie auf Seite 13 auseinandergesetzt wurde, ihr Oxydationspotential.

Theoretisch sollte dann also auch ein Metall einen Depolarisator reduzieren, wenn die Beziehung besteht

12) $$\frac{RT}{n}\ln\frac{C_m}{c_m} > RT\ln\frac{C_{Ol}}{c_{OH}},$$

wobei der rechts stehende Ausdruck das Oxydationspotential der reduzierbaren Verbindung ist.

Wie nun CASPARI feststellte, entwickelt eine Reihe von Metallen, trotzdem die durch Gleichung 11 gegebene Beziehung besteht, keinen Wasserstoff, sondern erst dann, wenn

11a) $$\frac{RT}{n}\ln\frac{C_m}{c_m} > RT\ln\frac{C_H}{c_H} + \eta$$

ist, wobei η, die schon öfter erwähnte Überspannung, einen bei den verschiedenen Metallen verschiedenen Wert hat.

In gleicher Weise können wir auf Grund der gemachten Beobachtungen sagen, dafs die Reduktion eines Depolarisators dann stattfindet, wenn

12a) $$\frac{RT}{n}\ln\frac{C_m}{c_m} > RT\ln\frac{C_{Ol}}{c_{OH}} + \eta_1$$

ist.

η_1, die zur merklichen Reduktion benötigte Überspannung, ist einmal verschieden von der Natur der reduzierbaren Verbindung und weiter an ein und demselben Depolarisator von der Natur des Metalls abhängig. Es ist weiterhin wahrscheinlich, dafs es beeinflufst wird durch das Verhältnis, in welchem sich $H^{\cdot}$ und OH' in der Lösung befinden.

In einer Lösung von $^1/_{100}$ n-H_2SO_4 zeigten die folgenden Metalle die danebenstehenden Selbstpotentiale:

Zink	+ 0.45	Volt
Zinn	+ 0.20	„
Blei	— 0.04	„
Cadmium	— 0.03	„

Das Oxydationspotential einer Lösung von jodsaurem Kali gleicher Acidität liegt in der Gegend von — 1.2 Volt, also weit höher als diese vier Selbstpotentiale. Beim Nichtbestehen einer Überspannung müfsten also alle diese Metalle in dieser Lösung

eine Reduktion hervorrufen. In Wirklichkeit aber reduzieren nur Zink und Cadmium, was man an der Ausscheidung von Jod beobachten kann.

3. Über das Wesen der Verzögerung der elektrolytischen Wasserstoffentwickelung und Reduktion.

A. Verzögerung der elektrolytischen Wasserstoffentwickelung.

In den vorangehenden Kapiteln ist teilweise mit der Thatsache gerechnet worden, dafs an verschiedenen Metallen eine Verzögerung der Wasserstoffentwickelung stattfindet, teilweise ist eine gleiche Verzögerung auch für die elektrolytischen Reduktionserscheinungen an verschiedenen Depolarisatoren und an verschiedenen Metallen festgestellt worden, ohne dafs der Frage näher getreten wurde, wodurch eine solche Verzögerung hervorgerufen wird.

Der folgende Abschnitt soll sich mit dieser Frage beschäftigen.

Die im vorangehenden Teil beobachtete aufserordentliche Analogie zwischen der elektrolytischen Wasserstoffentwickelungs- und Reduktionsverzögerung an gewissen Metallen liefs es als wünschenswert erscheinen, zunächst dem Wesen der ersteren nachzugehen.

Zu dem Zwecke wurden mit einigen Metallen die Versuche Casparis wiederholt, indem ich mich der gleichen Versuchsanordnung bediente. Diese besteht im wesentlichen darin, das man ein grofses platiniertes Platinblech als Anode und das zu untersuchende Metall als kleinere Kathode je in ein cylindrisches, mit n-H_2SO_4 gefülltes Glasgefäfs bringt und durch ein zweifach gebogenes kapillares Glasrohr miteinander verbindet. Ein gleiches Rohr führt von dem Kathodenraum zu einem dritten Cylinder, in dem sich ein halb in strömenden Wasserstoff, halb in n-H_2SO_4 tauchendes Platinblech befindet, das als Normalelektrode dient.

Eine an die oben beschriebene Anode und Kathode gelegte äufsere E.K. wird nun so lange gesteigert, bis sich an letzterer Wasserstoffbläschen zeigen. In diesem Moment mifst man ihr Potential gegen das der Wasserstoffelektrode; der Unterschied sollte dann theoretisch gleich Null sein.

Während Caspari das Potential stetig steigerte, geschah dies bei meinen Versuchen in Sprüngen von 0.02 Volt. Als Elektrolyt diente mir ausgekochte Schwefelsäure.

In der folgenden Tabelle 2 findet man in der ersten Vertikalreihe die Namen der untersuchten Metalle, in der zweiten ihr

natürliches Potential in $n\text{-}H_2SO_4$ gegen die Normal-Wasserstoffelektrode, deren Potential gleich Null gesetzt wurde, in der dritten den von mir, in der vierten den von CASPARI gefundenen Wert der Überspannung.

Tabelle 2.

Metall	Natürliches Potential	Überspannung	Überspannung e. CASPARI
Platiniertes Platin.	−0.88	+0.01	+0.005
Blankes Platin . .	−0.73	+0.07	+0.09
Gold	−0.66	+0.06	+0.02
Silber	−0.50	+0.05	+0.15
Kupfer.	−0.16	+0.03	+0.23
Nickel	−0.003	+0.03	+0.21
Quecksilber . . .	−0.61	+0.42?	+0.78
Palladium . . .	−0.72	+0.24	+0.46
Zinn	+0.41	+0.43	+0.53
Blei	+0.28	+0.35	+0.64
Cadmium	+0.47	—	+0.48

Über die Form der als Kathode verwendeten Metalle ist folgendes zu sagen:

Ein in Glas eingeschmolzener $^1/_2$ mm dicker Platindraht ragte mit einer Länge von 6 cm in den Elektrolyten. Er war zu einer Spirale gewunden und wurde entweder selbst zur Untersuchung verwandt oder mit Gold, Silber oder Kupfer galvanisch überzogen, um die Metalle in möglichster Reinheit und von möglichst gleicher Oberfläche zu erhalten. Aus Zinn und Blei wurden drahtförmige Kathoden von annähernd gleicher Dimension in der Weise hergestellt, daſs die geschmolzenen Metalle in Glaskapillaren aufgesogen und nach dem Erkalten durch Abschlagen des Glases in erwünschter Oberfläche freigelegt wurden.

Das verwendete Quecksilber wurde elektrolytisch übertragen mit verdünnter Salpetersäure und schlieſslich mit Wasser gewaschen.

Zur Aufnahme des Quecksilbers diente ein pfeifenkopfähnliches Gefäſs. Der Durchmesser der mit dem Elektrolyten in Berührung stehenden kreisförmigen Fläche betrug 1 cm.

Bei den Metallen, welche als galvanischer Überzug auf Platin zur Untersuchung gelangten, wurde die Stelle, wo Glas und Metall zusammenstieſsen, mit Schellackfirnis überzogen, um zu vermeiden, daſs durch abspringendes Glas etwas Platin freigelegt wurde.

Das verwendete Nickel war reinstes Elektrolytnickel, welches mir Herr Professor FOERSTER in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wofür ich ihm hier meinen besten Dank abstatte. Es liefs sich infolge seiner spröden Natur nicht in eine Form bringen, die den anderen Metallen konform gewesen wäre, und wurde deshalb als schmaler Blechstreifen von oben in die Flüssigkeit eingetaucht, so dass es mit der Luft in Berührung war, während alle anderen Metalle vermöge eines dicht schliefsenden Gummistopfens von unten in den Elektrolyten eingeführt wurden, so dafs sie völlig von diesem umgeben waren.

Das Erscheinen der ersten Wasserstoffbläschen bei den in Tabelle 2 angegebenen Potentialen bietet an einigen Metallen Besonderheiten.

Kupfer. Die ersten Bläschen, welche auftreten, sind äufserst klein und schwer mit blofsem Auge sichtbar. Man kann sie deshalb deutlicher an einem dünnen Draht und oft nur mit der Lupe erkennen. Häufig tritt der Fall ein, dafs man nach langem Warten noch keine Bläschen am Metall wahrnimmt, dafs aber solche von winziger Gröfse in der Flüssigkeit emporsteigen, wenn man stark an die Gefäfswandung klopft.

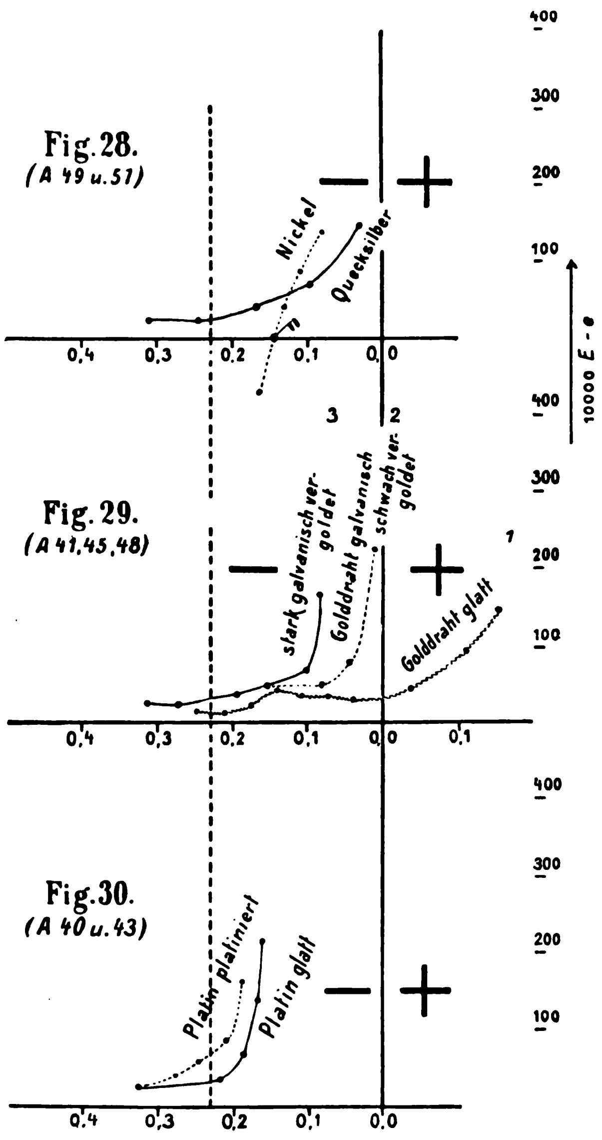
Silber. Hier ist die Blasenbildung an dünnen Drähten deutlicher wahrzunehmen; die Bläschen sind ebenfalls von äufserster Kleinheit.

Blei und Zinn. Um diese Metalle vor Oxydation durch gelösten Luftsauerstoff zu schützen, wurde nach sorgfältiger Reinigung die vorher ausgekochte Schwefelsäure so in den Apparat gebracht, dafs sofort im Moment der Berührung zwischen Metall und Elektrolyt eine Potentialdifferenz zwischen den Elektroden bestand, die ein wenig gröfser war, als die der Kette Pt | H_2SO_4 | Pb resp. Pt | H_2SO_4 | Sn, was vorher ausprobiert wurde.

Die Blasenbildung braucht auch bei diesen Metallen längere Zeit. Bei sorgfältiger Beobachtung kann man entdecken, dafs oft eine gröfsere Blase plötzlich entsteht, oder eine kleinere abgestofsen wird. Häufig strebt auch von einer Stelle aus eine kaum sichtbare Perlenschnur feinster Bläschen dem Niveau des Elektrolyten zu, die in $^1/_2$ bis $1^1/_2$ cm Entfernung von der Oberfläche verschwinden und selbst mit der Lupe nicht mehr sichtbar sind, während die gröfseren Bläschen bis zur Oberfläche emporsteigen, dort wie an einer Haut einen Moment verharren, um dann in die Atmosphäre überzugehen.

Hieraus folgt, dafs man höhere Werte für die Überspannung

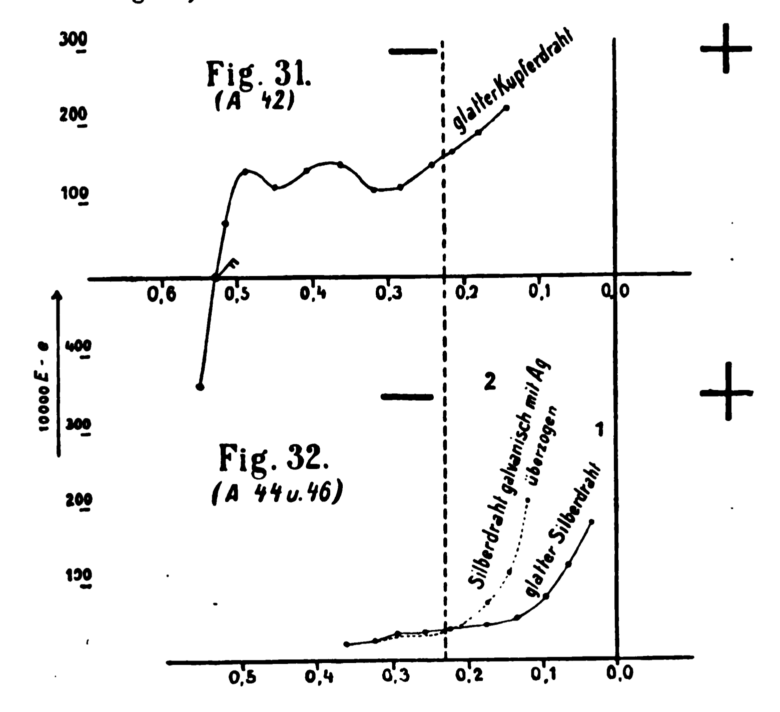
erhalten mufs, wenn über den Metallen eine kleine Schicht des Elektrolyten sich befindet, als wenn sie tief in denselben hineinragen.



Palladium. Bei diesem Metall fand ich, dafs der Wert der Überspannung mit dem Widerstand der Zelle wuchs. Der in Tabelle 2 angegebene Wert ist in der Weise ermittelt worden, dafs

Anode und Kathode nebeneinander in ca. 3 cm Entfernung von einander angebracht wurden. Damit sich nicht etwas Platinschwamm von der Anode loslöste und an die Kathode gelangte, wurde erstere in diesem Falle zur Vorsicht in Leinwand eingenäht.

Quecksilber. Ganz merkwürdige Verhältnisse treten bei diesem Metall ein. Während CASPARI als Wert für dessen Überspannung 0.78 Volt angiebt, fand ROSKOWSKI das absolute Potential desselben,



als er es bis zur sichtbaren Wasserstoffentwickelung polarisierte, zu 0.195 Volt abs. in $\frac{n}{10}$ n-H_2SO_4, d. i. 0.043 Volt gegen die Wasserstoffelektrode.

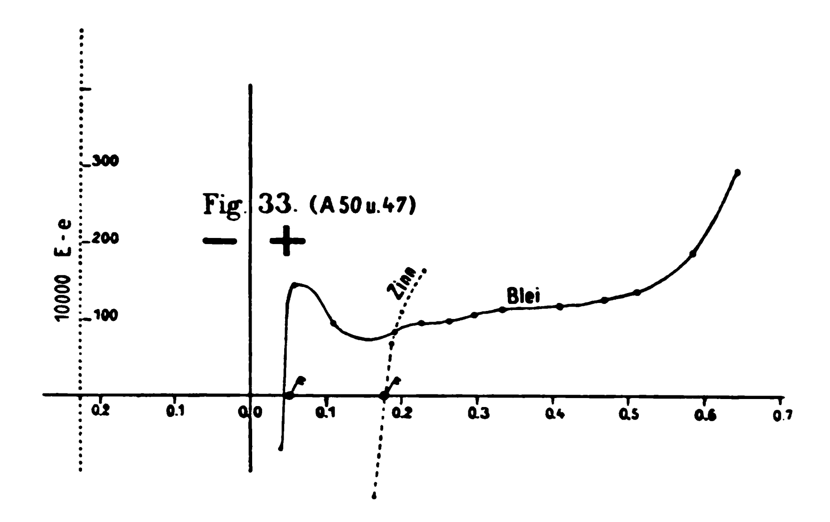
Ich selbst fand, dafs an keinem anderen Metall der Wert der Überspannung in gleicher Weise schwankte wie am Quecksilber.

Als niedrigsten Wert für das Potential, bei dem das erste Wasserstoffbläschen sichtbar wird, fand ich 0.04, als höchsten 0.42 Volt.

Die ersten Bläschen entstehen selten auf der Höhe des Meniskus, sondern häufiger da, wo sich Metall und Glas berühren; dadurch erscheint es äufserst schwierig, wenn nicht unmöglich, den Moment

zu fixieren, in dem das erste Bläschen auftritt. Für diesen scheinen mechanische Einflüsse bestimmend zu sein.

Die Schwierigkeit, den Moment der ersten Blasenbildung festzustellen, und das geringe Vertrauen, das man zu seinen eigenen Bestimmungen hat, da es sich oft um ein einziges winziges Bläschen handeln kann, brachten mich auf den Gedanken, die Zersetzungsspannungen der n-H_2SO_4 an verschiedenen Metallen zu bestimmen. Aus einem Vergleich der verschiedenen Kurven mufste man ersehen können, bei welchem Potential die Entladung des Wasserstoffs einen gleichen Umfang angenommen hat.



In den hier gegebenen Kurven bedeutet der Punkt mit dem Fähnchen das natürliche Potential der Metalle, d. h. dasjenige, welches dieselben im nichtpolarisierten Zustande in der verwendeten Lösung zeigen. Das absolute Potential einer Wasserstoffelektrode in dem gleichen Elektrolyten wurde zu — 0.23 gefunden.

Fig. 30. Platiniertes und glattes Platin bieten nichts Neues. Beim Potential der Wasserstoffelektrode beginnen beide Kurven sich nach oben zu wenden, nur die Kurve 1 viel steiler als 2.

Fig. 28. Während das reine Elektrolytnickel, das oben zur Bestimmung der ersten Gasblasenentwickelung benutzt wurde, ein natürliches Potential von — 0.243 Volt abs. zeigte, diente hier zur Untersuchung Nickeldraht des Handels, von einem natürlichen Potential von — 0.15 Volts abs. Man sieht, dafs die Stromdurchgangskurve sofort stark ansteigt, sowie dieses Potential erreicht ist.

Beim Quecksilber ist der Anstieg weniger steil, aber er erfolgt nicht viel oberhalb des theoretisch zu erwartenden Potentials.

Fig. 33. Dasselbe wie beim Nickel zeigt sich hier beim Zinn. Sowie dessen natürliches Potential überschritten ist, steigt die Stromdurchgangskurve steil an. Das gleiche gilt vom Blei. Nur biegt hier die Kurve wieder um und steigt erst zwischen +0.5 und +0.6 Volt wieder an. Es ist dieses derselbe merkwürdige Kurvenverlauf, der schon in Lösungen von K_2SO_4 an diesem Metall beobachtet wurde.

Fig. 31. Zur Untersuchung kam hier nicht ein mit Elektrolytkupfer überzogener Platindraht, sondern gewöhnlicher Leitungsdraht. Der Verlauf der Kurve erinnert ebenfalls an denjenigen der Fig. 10 und scheint auch hier durch den schwarzen Niederschlag bedingt zu sein.

Fig. 29. Auch hier diente nicht ein galvanisch vergoldeter Platindraht, sondern ein glatter Golddraht zur Untersuchung. Während ich bei dem ersteren, wie Tabelle 2 zeigt, nur eine sehr geringe Überspannung konstatieren konnte, ging hier am glatten Golde erst zwischen ±0.0 und +0.1 Volt, also bei einer Überspannung von nahezu 0.3 Volt, Strom durch den Elektrolyten.

Dieser Unterschied konnte eine zweifache Ursache haben. Entweder überdeckte der früher benutzte galvanische Überzug das Platin nicht vollständig, so dafs dessen spezifische Eigenschaften hervortraten, oder das galvanisch niedergeschlagene Gold verhielt sich anders als der glatte Golddraht. Die Frage liefs sich zu Gunsten der letzten Anschauung entscheiden, indem ich Gold mit galvanischem Golde überzog.

Man erkennt aus Fig. 29, dafs eine schwache Vergoldung den Stromdurchgang um ca. 0.15 Volt früher stattfinden läfst, während an stark vergoldetem Golde der Stromdurchgang in nächster Nähe des Wasserstoffpotentials erfolgt.

Fig. 32. Hier zeigen sich an glattem und galvanisch versilbertem Silberdraht die gleichen Unterschiede in den Zersetzungsspannungen wie am Gold.

Es entsteht zunächst die Frage, weshalb die von mir gefundenen Werte in so vielen Fällen von denen Caspari's abweichen, wie ein Blick auf Tabelle 2 zeigt. Da mufs denn zunächst hervorgehoben werden, dafs ich in der Nähe des theoretisch zu erwartenden Entladungspotentials des Wasserstoffs die polarisierende E.K. sehr

langsam steigerte und nach einer jeden Steigerung 10 bis 20 Minuten mit der Lupe beobachtete.

Die Intensität der Wasserstoffentwickelung bei den in der Tabelle angegebenen Potentialen war an den verschiedenen Metallen eine ungleich grofse. Während z. B. am platinierten Platin bei +0.02 Volt sehr viele Bläschen mit einem Male auftraten, erschienen am Blei beim Potential +0.35 Volt nur einzelne, oft nur ein einziges Bläschen, so dafs schon hieraus eine Erklärung für die verschiedenen Resultate entspringen würde, wenn nämlich CASPARI das Potential festgelegt hätte, bei dem an den verschiedenen Metallen die Wasserstoffentwickelung mit annähernd gleicher Intensität auftritt, während ich gerade auf das erste, oft kaum mit blofsem Auge sichtbare Bläschen Wert gelegt habe. Der Begriff des Sichtbarwerdens ist offenbar ein weiter.

Für die Beurteilung der bei der praktischen Elektrolyse eintretenden Verhältnisse ergiebt sich daraus, dafs nur die CASPARI'schen Werte von Interesse sind. Für die Theorie entspringt aber aus meinen Versuchen, die also ergeben, dafs man bei längerem Warten niedrigere Werte für die Überspannung bekommt,[1] die Vermutung, dafs es sich hier um Reaktionsgeschwindigkeiten handelt, in der Weise, dafs zwar beim theoretischen Entladungspotential der H-Ionen die Reaktion

$$H^{\cdot}(-) + H^{\cdot}(-) = H_2 \tag{9}$$

beginnt, aber unter Umständen einen sehr geringen Umfang hat.

Für die Entstehung von Wasserstoffbläschen in einem Raumstück der Flüssigkeit ist eine Übersättigung desselben mit Wasserstoff von bestimmtem Grade Bedingung. Ein Überschreiten der Löslichkeitsgrenze für das Gas überhaupt kann nur dann erreicht werden, wenn die Schnelligkeit, mit welcher der Wasserstoff von der Kathode hinfortdiffundiert, kleiner ist, als diejenige, mit welcher er nachgebildet wird. Der zur Blasenbildung benötigte Grad der Übersättigung wird nun in um so kürzerer Zeit erreicht werden, je

[1] OSTWALD sagte auf der 6. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Göttingen im Anschlufs an die Mitteilung der CASPARI'schen Beobachtungen: „Das ist nämlich wesentlich eine Geschwindigkeitsfrage. Man wird andere Potentiale bekommen, wenn man andere Ansprüche an die Zeit stellt, während welcher die Blase entsteht. Man wird höhere bekommen, wenn man schneller Strom entwickelt.“ (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **1899**, 41.)

grölser die in einer bestimmten Zeit in der Raumeinheit bei einem bestimmten Potential gebildete Menge Wasserstoff ist, je geringere Zeit also dem letzteren zur Diffusion belassen wird.

Das letztere tritt aber um so eher ein, je gröfser die vom Metall dargebotene wahre Oberfläche ist.

In diesem Sinne würde sich dann eine Erklärung ergeben für die Thatsache, dafs ich im allgemeinen niedrigere Werte für die Überspannung gefunden habe als Caspari, wenn ich mir eine längere Zeit zur Beobachtung gelassen hätte als dieser. Über den letzten Punkt hat er allerdings keine Angaben gemacht.

Der Umstand, dafs die wahre Oberfläche für die Geschwindigkeit und für das Sichtbarwerden von Gasblasen bei einem bestimmten Potential ausschlaggebend ist, macht es erklärlich, dafs am platinierten Platin sofort, wenn man zum Entladungspotential des Wasserstoffs gelangt ist, reichlichere Blasenbildung eintritt, als am glatten Platin.

Was die galvanischen Niederschläge anlangt, so deutet ihr rauhes Äufseres schon darauf hin, dafs ihnen glatt geschmolzenen Metallen gegenüber pro Flächeneinheit eine gröfsere Oberfläche zukommt, und deshalb erfolgt auch an ihnen, wie die Versuche am glatten und galvanisch überzogenen Gold- und Silberdraht lehrten, ein früherer Stromdurchgang als am glatten Metall. Vielleicht steht auch die Absorptionsfähigkeit der Metalle für Gase, welche Caspari für die Reversibilität der Wasserstoffentwickelung verantwortlich machen möchte, mit der Oberflächenbeschaffenheit in einer gewissen Beziehung, indem gasabsorbierende Metalle höchstwahrscheinlich eine poröse Struktur haben.

Beim Quecksilber, welches wohl die glatteste Metalloberfläche aufweist, würde danach eine Verzögerung der Wasserstoffentwickelung nicht wunderbar erscheinen.

Die oben entwickelte Anschauung würde allerdings fordern, dafs entweder ein gesteigertes Potential auch die Reaktionsgeschwindigkeit der Entladung der H-Ionen beschleunigt, oder dafs der für die Entstehung von Gasblasen benötigte Grad der Übersättigung von der Natur der Metalle abhängig ist. Ob man beim Quecksilber speziell zur Erklärung für die hohe Überspannung zu der Vorstellung greifen mufs, dafs an der glatten Oberfläche eine äufserst feine Haut von Wasserstoffgas adhäriert, die erst bei einem bestimmten Potential übersprungen wird, ist eine Frage, die wohl gestellt werden kann. Die verschiedenen Werte an diesem Metall lassen sich dann vielleicht als durch mechanische Einflüsse hervorgerufen erklären.

Beim Palladium liegen die Verhältnisse insofern kompliziert, als es wahrscheinlich mit dem Wasserstoff eine Legierung bildet, die sich wie ein elektropositives Metall verhalten kann, an dem, wie weiter unten auseinandergesetzt werden wird, eine Überspannung theoretisch erwartet werden mufs.

Es ist aber nicht allein die Oberflächenbeschaffenheit der Metalle, welche für das Wasserstoffentwickelungspotential bezw. für die Überspannung ausschlaggebend sein kann, sondern bei den elektropositiven Metallen kann für dasselbe unter Umständen ihre elektrochemische Natur eine Rolle spielen.

Wir müssen, um die Frage beantworten zu können, bei welchem Potential die Wasserstoffentwickelung bei kathodischer Polarisation theoretisch beginnen sollte, die Metalle in zwei Klassen scheiden. Zur ersten gehören diejenigen, deren Selbstpotential, also das Potential, welches sie im unpolarisierten Zustande zeigen, negativer, und in solche, bei denen das Selbstpotential positiver ist als Wasserstoff von Atmosphärendruck an einem platinierten Platinblech in einer gemeinsamen Lösung. Zu den ersteren gehören von den hier untersuchten Metallen Platin, Gold, Silber, Kupfer, reines Nickel, Palladium und Quecksilber.

Sieht man von den letzten beiden Metallen ab, so ist, wie man theoretisch erwartet, an ihnen die Überspannung sehr klein; sie beträgt nicht über einige Hundertstel Volt.

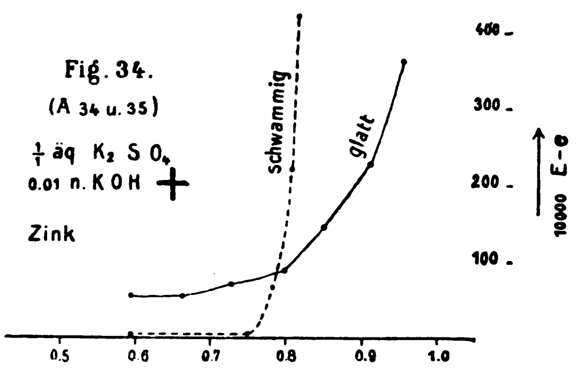
Zur Klasse derjenigen Metalle, deren natürliches Potential positiver ist als das des Wasserstoffs, gehören von den hier untersuchten Metallen Zinn, Blei und Cadmium. An ihnen erlangt die Überspannung einen hohen Wert. Dies ist jedoch zum Teil theoretisch zu erwarten.

Warum sie nicht an und für sich Wasserstoff entwickeln, wenn sie in *n*-H_2SO_4 tauchen, ist eine Frage für sich. Bei der Betrachtung der elektrolytischen Wasserstoffentwickelung ist in Erwägung zu ziehen, dafs die in Lösung strebenden Metallionen den Wasserstoff in der Richtung ihres Druckes zu verdrängen suchen. Bei der Berührung eines solchen Metalls mit einem von geringerem Lösungsdrucke bemerkt man daher auch eine Ausscheidung von Gas an dem letzteren Metall.

Fassen wir die kathodische Polarisation als eine auf die positiven Ionen ausgeübte Zugkraft auf, so wirkt der positive Lösungsdruck der Metalle dieser entgegen. Bevor man eine gasförmige Ausscheidung von Wasserstoff erreichen kann, mufs diese Gegenkraft

überwunden werden. Das Potential, welches wir an einem solchen Metall im Moment der Gasentwickelung beobachten, ist allerdings ein Mafs für diese Zugkraft, aber sie kann überhaupt erst als solche wirken, d. h. sie kann erst dann Wasserstoffionen heranziehen, wenn sie gröfser ist als diejenige, welche nötig ist, den entgegenwirkenden Druck des Metalls zu kompensieren. Das Mafs für diese Gröfse ist angenähert gegeben durch das natürliche Potential, und in der That geht aus einem Blick auf die Tabelle 2 hervor, dafs am Blei, Cadmium und Zinn eine wenn auch, z. B. am Blei, äufserst geringe Wasserstoffentwickelung erfolgt, sobald bei kathodischer Polarisation dieser Wert um ein geringes überschritten ist.

Das reine Elektrolytnickel zeigte ein natürliches Potential, das



ein wenig höher lag, als das des Wasserstoffs. An ihm konnte kaum eine Überspannung bemerkt werden. Das Nickel des Handels zeigte dagegen ein natürliches Potential, das um 0.15 Volt tiefer lag, als das Wasserstoffpotential. Um diesen Betrag geht, wie Fig. 28 zeigt, unterhalb des letzteren Strom durch den Elektrolyten.

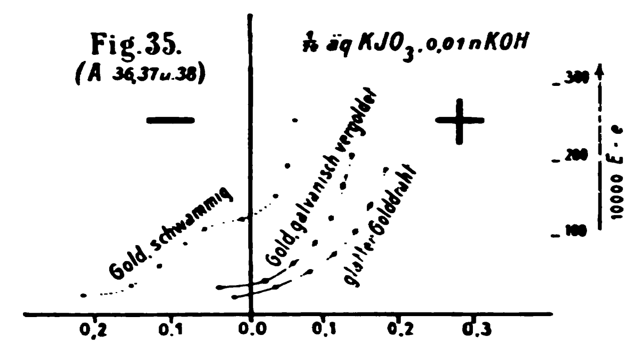
Dafs bei diesen elektropositiven Metallen der Wert der Überspannung unter Umständen gröfser sein kann, als man ihrem Selbstpotential zufolge erwarten sollte, erscheint erklärlich, wenn man bedenkt, dafs auch an ihnen die Oberflächenbeschaffenheit als verzögerndes Moment hinzutreten kann. Sehen wir doch, dafs am Quecksilber die Überspannung infolge seiner glatten Oberfläche diejenige der elektropositiven Metalle übertrifft.

Aus der in Fig. 34 gezeichneten Zersetzungskurve einer Lösung $^1/_1$ äqu. K_2SO_4, 0.01 n-KOH am glatten und schwammigen Zink tritt ein solcher Einflufs der Oberflächenbeschaffenheit auf das Potential der Wasserstoffentwickelung bei einem elektropositiven Metall zu Tage.

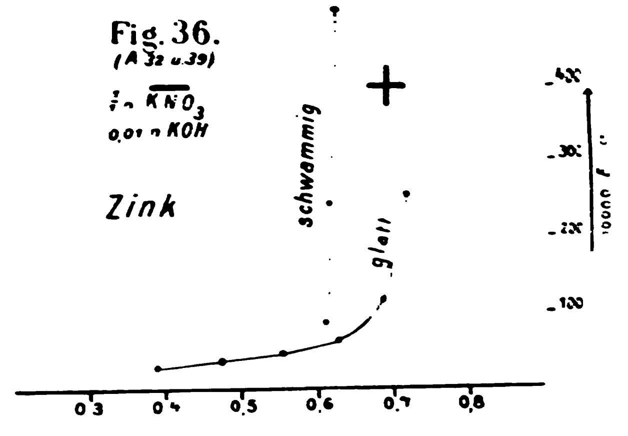
Wie man sieht, steigt am schwammigen Zink weit früher die Kurve steil an als am glatten, und infolgedessen tritt auch am ersteren bei einem höheren Potential gasförmiger Wasserstoff auf als am letzteren.

B. Verzögerung der elektrolytischen Reduktion.

Was die Verzögerung der elektrolytischen Reduktion anlangt, so wurde schon oben die Vermutung ausgesprochen, dafs es sich auch hier um Geschwindigkeitsphänomene handelt. Eine Bekräftigung



dieser Vermutung wurde in der Thatsache gefunden, dafs im allgemeinen durch die Lösung eines Depolarisators bei der Bestimmung



der Zersetzungsspannung früher ein Ansteigen der Stromdurchgangskurve beobachtet wurde, je feiner die Messung der Stromstärke war.

Dafs auch für das Potential, bei dem eine merkliche Reduktion beginnt, die Beschaffenheit der Metalloberfläche eine Rolle spielt, wird durch die beiden folgenden Versuche deutlich gemacht. (Fig. 35 und 36).

Auch hier tritt uns wieder der frühere Stromdurchgang an galvanischen und besonders schwammigen Niederschlägen im Vergleich zu den glatten Metallen entgegen.

Der aus Fig. 36 ersichtliche Unterschied in den Reduktionsspannungen des Salpeters an glattem und schwammigem Zink scheint bei der Beurteilung der Untersuchungen von Binz und Hagenbach herangezogen werden zu müssen. Dieselben reduzieren auf elektrolytischem Wege Indigo an Zinkkathoden und finden die reduzierte Menge vermehrt, wenn sie als Elektrolyten zinkhaltige statt reiner Natronlauge verwenden. Da sich im ersteren Falle schwammiges Zink an der Kathode abscheidet, so können analoge Verhältnisse eintreten wie oben am schwammigen Zink in Salpeterlösung, d. h. es kann die Reduktionsgeschwindigkeit, wahrscheinlich durch die vergröfserte Oberfläche, welche das schwammige Zink hervorruft, beschleunigt werden.

Bei den Versuchen von B. und H. ist dieser Umstand aber nicht der alleinige Faktor, welcher die vermehrte Reduktion des Indigos hervorruft.

Nehmen wir an, dafs das Depolarisationspotential des Indigotins in der verwendeten Lösung höher liegt als das Potential der Wasserstoffentwickelung, so wird, da auch das Zink leichter entladen wird, als der Wasserstoff in alkalischer Lösung, bei einer bestimmten Strommenge bei dem zinkhaltigen Elektrolyten das Potential der Wasserstoffentwickelung nicht erreicht werden, da einerseits die Reduktion am schwammigen Zink beschleunigt wird und anderseits das vorhandene Zink die Elektrode schwer polarisierbar macht. Benutzen wir aber reine Natronlauge, so ist, da sich kein schwammiges Zink niederschlägt, die Reduktionsgeschwindigkeit eine geringe und infolgedessen die Elektrode leicht polarisierbar, so dafs das Potential der Wasserstoffentwickelung überschritten wird.

B. und H. behaupten zwar, dafs die verstärkte Reduktionswirkung bei Verwendung von Zinkoxydnatron auf eine direkte Einwirkung des gleichzeitig an der Kathode auffallenden Zinks zurückzuführen sei. Dagegen hat Haber bereits gewichtige Gründe vorgebracht. Den Einwand, dafs bei Verwendung von zinkhaltigem Elektrolyten das an der Zinkkathode sich ausscheidende schwammige Zink das wesentliche Moment für eine vermehrte Stromausbeute an reduzierten Substanzen sei, konnten sie durch Verwendung einer Kathode aus Quecksilber anstatt einer solchen aus Zink nicht entkräften, da das sich ausscheidende Zink vom Quecksilber

nicht aufgenommen wurde, sondern auf demselben baumartig aufwuchs.

Bei der Beantwortung der Frage nach der Ursache, warum nicht schon in nächster Nähe des Oxydationspotentials die Reduktion einer reduzierbaren Verbindung mit merklicher Geschwindigkeit beginnt, mufs man sich folgendes vergegenwärtigen:

Es wurde schon oben auseinandergesetzt, dafs, wenn wir das Potential, welches Kupfer in Kupfersulfatlösung zeigt, um ein geringes nach der negativen Seite verschieben, Kupfer in Lösung geht und dafs ganz entsprechend auch ein Depolarisator OH-Ionen in Lösung senden, also reduziert werden sollte, wenn wir sein Oxydationspotential um ein weniges nach der positiven Seite verschieben.

Die Menge des bei einer bestimmten Verschiebung des Potentials in dem gedachten Sinne in Lösung gehenden Kupfers ist nur durch den Umstand begrenzt, dafs das in Lösung gehende Metall die Konzentration und somit den osmotischen Gegendruck der Cu-Ionen vergröfsert. Das Ionen liefernde Element ist hier selbst metallisch leitend, und seine Masse ist konstant, solange überhaupt noch Kupfermetall vorhanden ist.

Gewifs ist auch bei den Depolarisatoren, was die Geschwindigkeit anlangt, mit welcher OH-Ionen bei einer bestimmten Verschiebung des Oxydationspotentials nach der positiven Seite in Lösung gehen, der erste Punkt in Betracht ziehen, weil sich dabei die Konzentration der OH-Ionen vergröfsert. Hier ist aber aufserdem, und das ist das Wesentliche, der Ionenbildner nicht wie beim Kupfer gleichzeitig ein metallisch leitender Körper. Der Depolarisator mufs, um elektromotorisch wirksam bezw. reduziert zu werden, in innigste Berührung mit dem Elektrodenmetall kommen, was unter Umständen nur bei einer ganz bestimmten Lage der Moleküle der Fall sein kann, da man nur dem in ihnen enthaltenen Sauerstoff die Fähigkeit, elektromotorisch wirksam zu sein, zuschreiben mufs. Bei einem bestimmten Umfange der Reduktion kann er an der Berührungsstelle mit dem Metall aufgebraucht werden und mufs dann erst aus einiger Entfernung an die Elektrode gelangen; seine Masse ist also nicht konstant.

Ein weiteres Hindernis für die Bedingung eintretender Reduktion, dafs der in den oxydierenden Verbindungen enthaltene Sauerstoff mit der Elektrode in Berührung kommt, besteht in dem Umstande, dafs sich der letztere in den Anionen befindet, und dafs diese bei

der kathodischen Polarisation von dem Orte ihrer elektromotorischen Wirksamkeit hinfortgestofsen werden.

Wenn schon aus dieser Überlegung eine Erklärung dafür entspringt, dafs eine merkliche Reduktion oft erst weit unterhalb des theoretisch berechneten Potentials beginnt, so sind doch noch andere Einflüsse denkbar, welche eine Berührung des Depolarisators mit dem Elektrodenmetall erschweren oder gar verhindern. Einen solchen Einflufs können schwer lösliche Verbindungen üben, welche bei der Berührung von Metall und Elektrolyt entstehen oder bei der Elektrolyse primär oder sekundär gebildet werden.

Die Rolle solcher Niederschläge ist dann der zu vergleichen die einem auf dem Elektrodenmetall aufliegenden Diaphragma zukommt. Die der Reduktion hinderliche Wirkung eines solchen konnte Foerster[1] sehr schön bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen zeigen, wo sich auf der Kathode eine Kruste von Kalk ablagert.

Auch die oben angeführte Thatsache, dafs Blei nicht, wie man erwarten sollte, bei der rein chemischen Einwirkung auf saure Lösungen von jodsauren Salzen eine sichtbare Reduktion bewirkt, ist man geneigt einer solchen Diaphragmenbildung zuzuschreiben, wenn man beobachtet, dafs sich das Metall mit einer matt goldenen Decke überzieht, welche offenbar aus Jodblei besteht, das durch eine minimale Reduktion sich gebildet hat.

Noch deutlicher wird uns der Einflufs solcher schwer löslichen Niederschläge vor Augen treten in dem folgenden Abschnitte, wo der bedeutende Einflufs, den ein geringer Zusatz von Kaliumchromat bei der Elektrolyse der Chloralkalien auszuüben im stande ist, einer eingehenden Untersuchung unterzogen wird.

4. Über die Störung der Depolarisation durch Chromat.

In Heft 41 des Jahrgangs 1900 der Zeitschrift für Elektrochemie Seite 469 wurde über ein elektrolytisches Verfahren zur Gewinnung der chlor-, brom- und jodsauren Salze der Alkalien berichtet, welches die genannten Salze aus den Halogeniden mit einer bis dahin nicht erreichten Ausnutzung der elektrischen Energie zu gewinnen gestattete.

Das Wesentliche der Neuerung bestand darin, dafs man zu den Lösungen der Halogenide eine kleine Menge Kaliumchromat zusetzte

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1898, Heft 20.

und sie dann wie gewöhnlich elektrolysierte. Die Wirkung dieses Zusatzes gab sich ihrer äufseren Erscheinung nach darin zu erkennen, dafs die Reduktion der anodisch gebildeten Oxydationsprodukte, die bei der üblichen Elektrolyse der Halogenide sehr grofse Beträge annimmt, bei dem Chlornatrium z. B. in neutraler Lösung von 55 % auf 4 % herabgemindert wurde.

Lange nach dieser Veröffentlichung gelangte ein Patent (110505 Kl. 12) von Imhoff zur Ausgabe, welcher die vor Reduktion schützende Wirkung des Chromates bei der Elektrolyse der Chloralkalien gleichfalls erkannte.

Die Patentanmeldung datiert vom 29. März 1898, und deshalb gebührt Imhoff die Priorität der Neuerung.

Nichtsdestoweniger erheischte es das theoretische Interesse, dem Wesen der Wirkung des Chromatzusatzes bei der Elektrolyse, wie schon am Schlusse der citierten Abhandlung angekündigt nachzugehen.

Bevor zu den Versuchen übergegangen wird, die zu dem Ende angestellt wurden, sollen einige Stellen aus der Litteratur besprochen werden, welche die Elektrolyse unter Chromatzusatz zum Gegenstand haben und in denen eine Deutung für die Wirkung der Chromsäure zu geben versucht wird.

Der oben genannte Patentnehmer spricht sich folgendermafsen aus: „Die vorliegende Erfindung gründet sich auf die Beobachtung, dafs lösliche Chromate die Eigenschaft besitzen, in geringer Menge dem Elektrolyten zugesetzt, gewissermafsen auf mechanische Weise eine Abscheidung von Wasserstoff zu bewirken“ . . . . „Es findet hierbei, dies ist wohl zu beachten, keine Reduktion des Alkalichromates statt, auch nicht vorübergehend.“

Nach dem schwedischen Patent 8820 vom 24. November 1897 (ref. Zeitschrift für Elektrochemie 1900, 6, S. 482) von John Landin soll bei der Chloralkalielektrolyse die Chloratausbeute dadurch verbessert werden, dafs man der Chloridlösung Verbindungen solcher Metalle zusetzt, die durch wechselnde Atomwerte sich auszeichnen und infolge davon in verschiedenen Oxydations- oder Chlorverbindungsstufen auftreten können und folglich abwechselnd höher oxydiert bezw. chloriert und reduziert werden. Derartige Verbindungen sollen dann die Reduktion des Hypochlorits oder Chlorats an der Kathode verhindern, indem sie selbst von Wasserstoff angegriffen werden (möglicherweise auch auf andere Weise) und an der Anode leicht Sauerstoff aufnehmen und die Bildung von Chlorat befördern.

(Verhandl. d. 15. Skand. Naturf.-Vers. S. 215.) Bei den Verbindungen, welche in der genannten Weise wirken sollen, wird auch ausdrücklich die Chromsäure genannt.

Nach der im Patent ausgesprochenen Ansicht soll also der Chromsäure eine zweifache Wirkung zukommen:

Sie soll einmal an der Anode die Oxydation zu Chlorat beschleunigen, also gewissermafsen als Sauerstoffüberträger wirken, und weiter an der Kathode die Reduktion des Hypochlorits dadurch verhindern, dafs sie die reduzierende Wirkung des kathodischen Wasserstoffs vom Hypochlorit und Chlorat gleichsam auf sich ablenkt.

Was letzteren Punkt anbelangt, so kann es sich nur um die Reduktion vom Hypochlorit handeln, da Chlorat an Platinkathoden einer Reduktion nicht unterliegt. Das Hypochlorit aber ist ein äufserst kräftiger Depolarisator. Will man daher die Reduktion des kathodischen Wasserstoffs auf einen anderen Depolarisator abwenden, dann mufs dieser andere Depolarisator mindestens von gleicher Stärke und in gleicher Konzentration zugegen sein, und es ist nicht zu verstehen, wie schon ganz minimale Mengen von Chromat die Reduktion des Hypochlorits verhindern sollen.

Selbst zugegeben, dem Chromat käme die Eigenschaft zu, die Reduktion von Hypochlorit auf sich abzulenken, so würde zwar letzteres in der Lösung unverändert bleiben, der zur Reduktion verbrauchte Wasserstoff aber müfste seiner Menge nach der gleiche sein, ob Chromat zugegen ist oder nicht, da er eben in dem einen Falle zur Reduktion der Chromsäure, im anderen zur Reduktion des Hypochlorits verbraucht wird. Die gasanalytische Verfolgung der Vorgänge lehrt jedoch etwas ganz anderes. Bei der Elektrolyse von Chlornatrium beträgt das Defizit an Wasserstoff ohne Chromatzusatz 54 $^0/_0$, mit Chromatzusatz dagegen nur 4 $^0/_0$ von derjenigen Menge, welche ein in demselben Stromkreise befindliches Knallgasvoltameter liefert. Hierdurch ist die zweite Vermutung Landins ausgeschlossen.

Nicht so ohne weiteres von der Hand zu weisen ist die erstere Ansicht, dafs Chromsäure an der Anode als Sauerstoffüberträger wirksam sei. Die gleiche Vermutung wird in dem Referat Nr. 83 der Zeitschrift f. phys. Chemie, Band 33, 3. Heft ausgesprochen, wo es heifst: „Es ist jedenfalls am zeitgemäfsesten, die Rolle des Chromates als eine katalytische anzusehen.“

Die Vermutung, dafs die Wirkung des Chromates katalytischer

Natur sei, habe auch ich in meiner Arbeit geäufsert. Die beschleunigte Umwandlung von Hypochlorit zu Chlorat durch Chromsäure, welche ebenda auf rein chemischen Wege festgestellt wurde, war es ja gerade, die dazu die Anregung gab, die Elektrolyse von Chlornatrium unter Zusatz von Chromat zu studieren, indem von dem Gedanken ausgegangen wurde, dafs auch bei der Elektrolyse an der Anode durch Entladung von CrO_4-Ionen Chromsäure entstehen und beschleunigend auf die Chloratbildung wirken müsse.

Die durch den Chromatzusatz erreichte aufserordentlich erhöhte Stromausbeute schien die Vermutung zu bestätigen. Der Umstand, dafs das Kaliumchromat, trotzdem es in sehr geringer Quantität dem Elektrolyten zugesetzt wurde, die Ausbeute an Chlorat stark begünstigt, sprach an und für sich nicht gegen diese Annahme; denn es ist allgemein bekannt, dafs katalystisch wirkende Substanzen schon in sehr geringer Menge sich bethätigen können.

Zwei Forderungen jedoch, welche an die Versuchsergebnisse gestellt werden müssen, wenn die Wirkung der Chromsäure katalitischer Natur ist, sind nicht erfüllt: die Menge des bei der Elektrolyse unbenutzt entweichenden Sauerstoffs und die Menge des gebildeten Hypochlorits müfste mit Chromatzusatz kleiner sein, als ohne einen solchen. Denn die katalytische Wirkung der Chromsäure kann sich doch nur darin zu erkennen geben, dafs sie eine vollständigere Ausnutzung des Elektrolytsauerstoffs hervorbringt. Die Thatsachen lehren aber gerade das Gegenteil; beim Zusatz von Chromat entweichen während der Elektrolyse einer neutralen 30 %igen Kochsalzlösung nach ca. 20 Stunden 28.5 % Sauerstoff ungenutzt, ohne Chromat nur 12.4 %.[1]

Die Reduktion an der Kathode erstreckt sich bei der Elektrolyse der Chloride an Platinkathoden nur auf das Hypochlorit. Thatsächlich sinkt bei Zusatz von Chromat, wie man aus den gasanalytischen Daten ersehen kann, die Reduktion um 50 %. Schreibt man dem Chromat eine katalytische Wirkung zu, so könnte diese Verminderung der Reduktion nur darauf beruhen, dafs bei seiner Gegenwart an der Anode die Oxydation zu Chlorat eine derart vollständige wäre, dafs überhaupt kein oder nur äufserst wenig Hypochlorit von ihr hinweg in die Flüssigkeit und an die Kathode gelangte.

---

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 5, 470. Versuch II u. III.
Brochet, *Bull. Soc. chim. Paris* 3. sér. 23 (1899), 196.

Auch dieser Forderung entsprechen die Thatsachen in keiner Weise. Bei der Elektrolyse der Chloralkalien erhält man mit Chromat Laugen von einer Hypochloritkonzentration, wie sie ohne einen solchen Zusatz nicht erreicht werden können. Der Chromatzusatz erhöhte bei einem der von mir seinerzeit angeführten Versuche den Gehalt an Hypochloritsauerstoff von 1.15 auf 1.76 g in 500 ccm.[1]

Wer diese schon in meiner damaligen Abhandlung mitgeteilten Thatsachen nur einigermafsen berücksichtigt, der kann die bei der Elektrolyse der Chloralkalien unter Chromatzusatz eintretenden Verhältnisse nicht schlechthin der katalytischen Wirkung der Chromsäure zuschreiben (wenn es auch zeitgemäfs wäre).

Die Beobachtungen weisen vielmehr sämtlich darauf hin, dafs der Chromatzusatz seinen Einflufs an der Kathode geltend macht, indem er hier auf irgend eine Weise die Reduktion zu verhindern im stande ist.

Es wurden deshalb am Schlufse meiner citierten Abhandlung zwei Hypothesen aufgestellt:

1. „An der Kathode konnte sich ein feiner Überzug von Chromoxydhydrat gebildet haben, der, ähnlich wie bei der Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen der Kalk, als Diaphragma wirkend vor Reduktion schützt." 2. „Es könnte sich an der Kathode eine Legierung von Chrom mit dem gerade verwendeten Kathodenmetall herausbilden."

Brochet,[1] der es kürzlich unternommen, unter Chromatzusatz die Chloralkalielektrolyse zu studieren, meint, dafs keine dieser beiden Ansichten gültig sein könne. Thatsächlich hat sich aber, wie im folgenden an Versuchen gezeigt werden wird, die Hypothese von der Bildung eines Diaphragmas als mit allen Thatsachen im Einklang befindlich herausgestellt.

Es seien zunächst einige Beobachtungen, welche für den Gang der Untersuchung als leitende Gesichtspunkte dienten, mitgeteilt.

Elektrolysiert man eine Kochsalzlösung an glatten Platinblechen unter Zusatz von Kaliumchromat, so zeigt die Kathode im Vergleich zur Anode bei auffallendem Lichte einen bräunlichgelben Schein. Behandelt man die gut gewässerte Kathode mit verdünnter Salpetersäure, so läfst sich in dieser Chrom nachweisen.

Als ich bei einer Elektrolyse chromathaltiger Kochsalzlösung

---

[1] l. c.

als Kathode ein an einem Platindraht befestigtes Stückchen Chrom benutzte und nach beendigtem Versuche die Zelle über Nacht sich selbst überliefs, zeigte sich das Chrom am andern Morgen mit einem goldgelben Überzuge bedeckt, der durch kochendes Wasser nicht zu entfernen war. Derselbe Überzug hatte sich auch an dem Platindraht gebildet, an welchem das Chrom befestigt war. Der gelbe Körper liefs sich von den erhabenen Stellen des Chroms abwischen.

Herr Dr. Sonneborn führte im hiesigen Laboratorium Elektrolysen von Kaliumchromat mit Platinanode und Bleikathode aus. War die Lösung des Chromates sauer, so zeigte sich nach der Elektrolyse die Bleikathode mit einem gelben, war sie neutral oder alkalisch, mit einem grünen Überzuge bedeckt.

Schon diese Thatsachen an und für sich machen es sehr wahrscheinlich, dafs sich an der Kathode eine Verbindung des Chroms in geringer Menge ausscheidet.

Um zunächst die von mir seinerzeit ausgesprochene Möglichkeit, dafs sich an der Kathode metallisches Chrom, resp. eine Legierung zwischen Chrom und dem gerade verwendeten Kathodenmetall bildet, und dafs die Verminderung der Reduktion auf spezifische Eigenschaften dieses Metalls zurückzuführen sei, zu prüfen, wurden Elektrolysen angestellt, in denen metallisches Chrom als Kathode diente. Die Anordnung der Versuche bietet hier einige Schwierigkeiten, da sich das Chrom schwer als Elektrode anbringen läfst. Würde man das Metall mit einem Platindraht umwickeln, so würden die Resultate nicht unzweideutig sein.

Es wurde deshalb in folgender Weise verfahren: Ein grofses Stück Chrom, welches mir Herr Dr. Goldschmidt in Essen in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, wurde auf den Boden eines kleinen Gläschens gestellt, das sich durch einen Gummistopfen luftdicht verschliefsen liefs. Durch den letzteren wurde vermittelst einer engen Bohrung ebenfalls luftdicht ein starker Kupferdraht geführt und fest gegen das Chrom gedrückt. Aufserdem wurden durch den Stopfen noch ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, an den ein als Anode dienendes Platinblech (2×5 qcm) geschweifst war, und ein Gasableitungsrohr angebracht.

Die folgenden Tabellen geben die Resultate wieder, die in schwach alkalischen und schwach sauren gesättigten Lösungen von Natriumjodat mit und ohne Zusatz von Chromat erhalten wurden.

Das Gläschen wurde mit der Lösung nur soweit angefüllt, dafs der Kupferdraht nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kam.

Die Stromstärke betrug 0.6 Amp., die Spannung wegen der geringen Löslichkeit des Jodats 8 Volt.

Versuch 14 bis 17.

Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $NaJO_3$ + 1 ccm n-H_2SO_4
0.6 Amp., 8 Volt.

Versuchs-Nr.	Gasentnahme nach Minuten	ccm Wasserstoff Knallgasvoltameter	Zelle	Proz. Reduktion
14)	15	42.7	33.0	22.7
	45	56.7	44.5	21.5
	Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $NaJO_3$ 0.1 g K_2CrO_4 + 1 ccm n-H_2SO_4			
15)	30	37.0	32.2	12.9
	60	42.2	37.3	11.6
	Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $NaJO_3$ + 1 ccm n-KOH; 0.7 Amp., 8 Volt (schwankend)			
16)	40	47.8	35.5	21.6
	Lösung: 25 ccm gesättigte Lösung von $NaJO_3$ 0.1 g K_2CrO_4 + 1 ccm n-KOH; 0.7 Amp., 8 Volt.			
17)	30	43.1	39.3	8.8
	60	41.7	37.1	11.0

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs das Chrom als Metall die Reduktion nicht zu verhindern vermag und dafs die beim Zusatz von Chromat beobachteten Erscheinungen nicht auf spezifische Eigenschaften dieses Metalls zurückzuführen sind.

Von den weiteren Möglichkeiten, wie das Chromat an der Kathode wirksam sein konnte, kam also nur noch die Bildung eines Diaphragmas in Betracht, die durch die oben angezogenen Thatsachen mehr als wahrscheinlich gemacht wurde.

Um einen unzweideutigen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme zu erbringen, unternahm ich es, die kathodischen Zersetzungsspannungen folgender drei Lösungen zu untersuchen:

1. $^1/_{20}$ äqu. $NaJO_3$, 0.01 n-KOH.
2. $1/_{20}$ äqu. K_2CrO_4, 0.01 n-KOH.
3. $^1/_{20}$ äqu. KJO_3 + $^1/_{20}$ äqu. K_2CrO_4, 0.01, n-KOH.

Die Resultate finden sich in den Kurven (Fig. 37 bis 39).

Eine Kette plat. Pt_H 0.01 n-KOH | 0.01 n-KOH $^1/_{20}$ äqu. KJO_3 plat. Pt. zeigte die E.K. 0.934 Volt und eine Kette plat. Pt_H 0.01 n-KOH | 0.01 n-KOH$^1/_{20}$ äqu. K_2CrO_4 plat. Pt. 0.908 Volt.

Hiernach scheint KJO_3 ein etwas stärkerer Depolarisator zu sein als K_2CrO_4. Geht man von der wahrscheinlichen Annahme aus, dafs der stärkere kathodische Depolarisator leichter reduzierbar ist, als der schwächere, so war zu erwarten, dass KJO_3 zwar bei einem höheren Potential reduziert werden würde, dass aber die Reduktionsspannungen der beiden Lösungen nicht wesentlich verschieden sein würden.

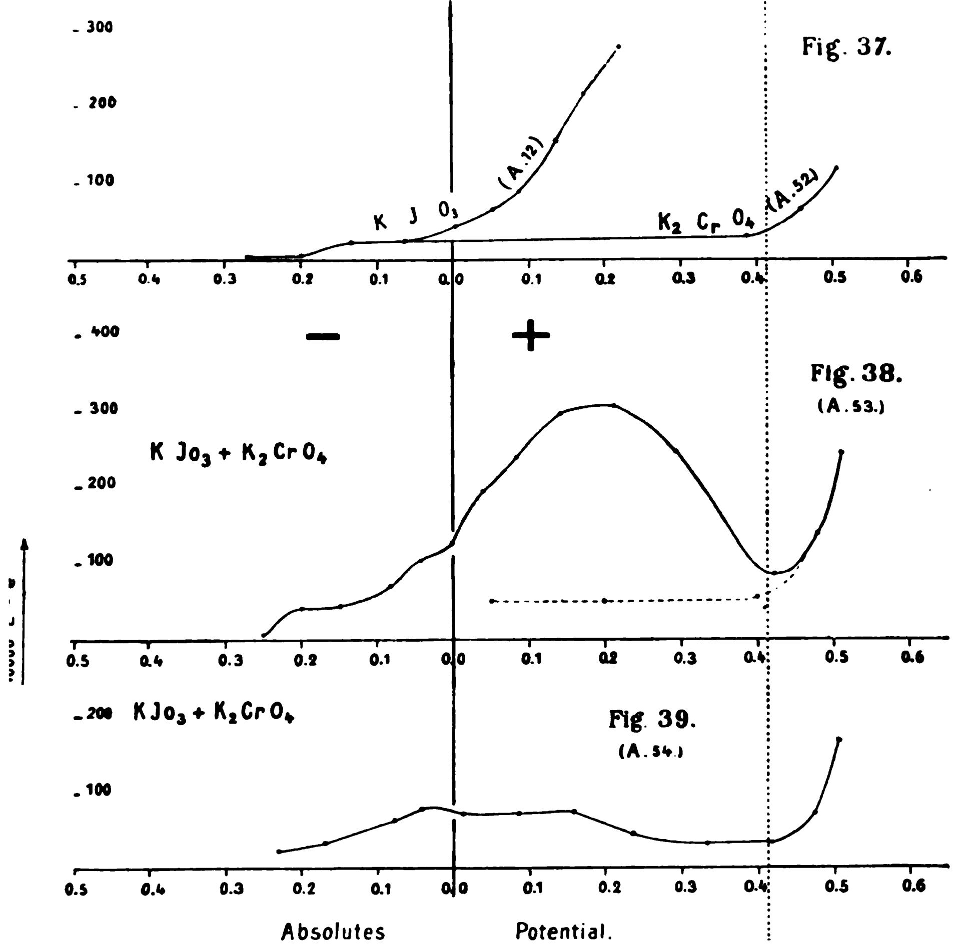
Die Thatsachen bestätigen diese Erwartung nicht.

Es geht durch die Lösung von Kaliumchromat erst bei ca. + 0.45 Volt Strom, wo auch gleichzeitig gasförmiger Wasserstoff auftritt, während beim jodsauren Kalium am glatten Platin bei ca. ± 0.0 Volt die Kurve ansteigt. Es hat also den Anschein, als ob Chromat überhaupt nicht reduziert wird. Läfst man die Annahme gelten, dafs schon geringe Mengen von Chromoxyd, welche sich an der Kathode ausscheiden, im stande sind, nach Art eines Diaphragmas die Reduktion zu verhindern, so ist das nicht wunderbar. Eine minimale Reduktion wird auch hier stattfinden, aber mit der geringsten Menge des dadurch gebildeten Chromoxyds ist der weiteren Reduktion und dadurch bedingten weiteren Entstehung gröfserer Mengen von Chromoxyd der Boden entzogen.

Interessant und beweisend für die Annahme der Bildung eines Diaphragmas gestaltet sich der Verlauf der Kurven in Fig. 38 u. 39, welche in einem Gemische der Lösungen von Jodat und Chromat zu gleichen Teilen gewonnen wurden. In Fig. 38 wurde zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen fünf, in Fig. 39 zehn Minuten gewartet. Bei beiden bemerkt man ein anfängliches Ansteigen der Stromdurchgangskurve in der Nähe des Potentials, welches zur merklichen Reduktion des Jodates benötigt wird; dann wird die Kurve parallel zur Abscissenachse, wendet sich wieder nach unten, um erst bei dem Potential, bei dem $H^\cdot$ zu gasförmigem H_2 entladen wird, rapid anzusteigen.

Dieser eigentümliche Kurvenverlauf erklärt sich folgendermassen: Jodsaures Kalium wird als stärkerer Depolarisator früher reduziert als chromsaures Kalium. Ist das Depolarisationspotential des Chromates noch nicht erreicht, dasjenige des Jodates aber überschritten, so unterliegt nur das letztere der Reduktion. Solange sich das Kathodenpotential zwischen diesen beiden Werten bewegt, kann sich

noch kein Chromoxyddiaphragma bilden, und somit wird auch die Reduktion des Jodats nicht gehindert werden. Überschreiten wir jedoch das Depolarisationspotential des Chromats, so ist die Bedingung zur Reduktion desselben und somit zur Diaphragmenbildung gegeben, die Reduktion des gleichzeitig vorhandenen Jodats wird



von da ab gehindert. Der Umstand, dafs die Kurve zunächst parallel wird, scheint darauf hinzudeuten, dafs die Reduktionsgeschwindigkeit des CrO_3 zu Cr_2O_3 zunächst keine grofse ist, dafs die Dicke der Chromoxydschicht noch nicht hinreicht, die Reduktion völlig zu verhindern, sondern nur zu verlangsamen. Erst von einem bestimmten Potential ab, das sich aus Fig. 38 zu 0.2 Volt ergiebt, fällt die Kurve wieder abwärts.

Geht man mit der polarisierenden E.K., nachdem man das Potential der Wasserstoffentwickelung erreicht hat, langsam zu kleineren Werten zurück, so erhält man die punktiert gezeichnete Linie (Fig. 38). Bei den hohen Potentialen, bei denen also vorher bei steigender E.K. ein vermehrter Stromdurchgang statthatte, bleibt er bei sinkender E.K. aus, da das Diaphragma eine gewisse Beständigkeit hat, wenn es einmal gebildet ist. Der Unterschied zwischen dem Kurvenverlauf bei ansteigender und abfallender E.K. besteht also darin, dafs in letzterem Falle ein die Reduktion hinderndes Diaphragma existiert, im ersteren erst gebildet wird.

Beiläufig bemerkt, steigt die Kurve für die reine KJO_3-Lösung stetig rapid an, so dafs sie auf der Fig. 37 nicht mehr gezeichnet werden konnte. Beim absoluten Potential + 0.4, wo in der gemischten Lösung 10000 E—e 35 ist, ist bei der reinen KJO_3-Lösung 10000 E—e 14000.

Diese Versuche lassen keinen Zweifel mehr darüber bestehen, dafs die Störung der Depolarisation einer Verbindung des Chroms zuzuschreiben ist, die sich bei einem bestimmten Potential zu bilden beginnt. Sie deuten weiter darauf hin, dafs das Depolarisationspotential des Jodats höher liegt als das des Chromats. Das letztere für neutrale und alkalische Lösungen auf eine andere Weise zu finden, habe ich mich vergeblich bemüht.

Die Beobachtung von Street,[1] dafs sich an Quecksilberkathoden bei der Elektrolyse von Chromaten Chromoxyd bildet, veranlafste mich, die Zersetzungsspannung einer gleich alkalischen KJO_3-Lösung mit Quecksilberkathode zu bestimmen. Die erhaltene Kurve unterschied sich jedoch nicht von der in einer äquivalenten Lösung von K_2SO_4. In sauren Lösungen, mit denen Street arbeitete, treten jedoch andere Verhältnisse ein.

Wenn auch die vorangehenden Versuche und Überlegungen unzweideutig beweisen, dafs das Chromat eine ausgesprochene Veränderung der kathodischen Vorgänge hervorruft, so soll doch nicht grundsätzlich bestritten werden, dafs es auch bei gewissen elektrolytischen Operationen die Oxydationsvorgänge an der Anode katalytisch zu beeinflufsen im stande ist. Bei der Deutung der auffallend veränderten Verhältnisse, welche ein geringer Chromatzusatz bei der Elektrolyse der Halogenide hervorruft, tritt diese Möglichkeit jedenfalls ganz in den Hintergrund.

---

[1] D.R.P. 109824, Kl. 12.

Zu dieser Behauptung berechtigt, wie gesagt, schon allein die Thatsache, dafs bei der Chloralkalielektrolyse der Hypochloritgehalt einen Betrag erreicht, zu dem man ohne Chromatzusatz nicht gelangt, und dafs letzterer, was man bei einer katalytischen Wirkung ganz und gar nicht erwarten sollte, eine vermehrte Entwickelung unbenutzten Sauerstoffs hervorruft. Denn welche katalytische Wirkung sollte man der Chromsäure sonst zuschreiben, als dafs sie eine vollständigere Ausnutzung des anodischen Elektrolytsauerstoffs bewirkt?

Die folgenden Versuche sollen weiter zeigen, dafs ein Chromatzusatz bei der Elektrolyse auch solcher Verbindungen einen bedeutenden Einflufs auszuüben vermag, wo eine katalytische Wirkung an der Anode ausgeschlossen erscheint, indem sie bei der Elektrolyse nur einer kathodischen Veränderung unterliegen.

Versuch 18 bis 20.

Anode und Kathode je ein glattes Platinblech (2 × 5 qcm).

Lösung: 10 g Na_2SO_4 10 *aq* gelöst in 100 ccm gesättigter Lösung von $NaJO_3$.

$D_A = D_K = 0.1$ Amp. qcm.

Versuchs-Nr.	Gasentnahme nach Min.	ccm Wasserstoff im Knallgasvoltameter	ccm Wasserstoff in der Versuchszelle	Prozent Reduktion	Bemerkung
18. ohne Chromat	15	41.2	15.5	62.7	starke Braunfärbung durch freies Jod an der Anode
	30	41.4	18.7	54.8	
	45	44.8	23.2	48.2	
19. +0.1 g K_2CrO_4	15	40.6	38.2	5.9	ganz schwache Jodausscheidung
	30	39.2	37.2	5.1	
	$D_a = D_K = 0.2$ Amp.				
	60	38.7	37.2	3.8	
	$D_a = D_K = 0.3$ Amp.				
	90	36.8	35.8	2.7	Geruch nach Ozon
20. ohne Chromat. Das als Kathode benutzte Platinblech wurde 1 Stunde in einer Lösung von K_2CrO_4 kathodisch polarisiert, danach 1 Std. in fliefsendem Wasser gewaschen.	15	50.9	33.6	33.8	
	45	43.6	31.7	27.3	

Hier konnte von einer katalytischen Wirkung des Chromates an der Anode nicht gut die Rede sein, da die elektrolytische Bildung von Perjodat trotz mehrfach auch von mir darauf gerichteter Versuche noch nicht beobachtet worden ist. Trotzdem ist durch den geringen Zusatz von Chromat in Versuch 19 die Reduktion um 60% gegenüber Versuch 18 vermindert.

In Versuch 20 wurde schliefslich noch dieselbe Kathode, welche zu einer Elektrolyse von Kaliumchromat gedient hatte, nachdem sie eine Stunde in fliessendem Wasser gewaschen worden war, als Kathode bei der Elektrolyse einer Lösung von KJO_3 ohne Chromatzusatz verwandt. Es zeigte sich hier ebenfalls eine stark verminderte Reduktion, trotzdem keine Spur einer gelblichen Färbung des Elektrolyten zu erkennen war.

Bei den im folgenden auszuführenden Versuchen mit Salpeterlösungen, die ebenfalls anodisch keine Veränderung erleiden, bei denen also dort gleichfalls der katalytische Einflufs der Chromsäure herausfällt, sieht man, dafs ein Chromatzusatz die Reduktion um das Vierfache vermindert.

Versuch 21 und 22.

Anode und Kathode je ein glattes Platinblech (2×5 qm).

Lösung: $^1/_1$ n-KNO_3 (100 ccm).

$$D_a = D_K = 0.1 \text{ Amp. qcm.}$$

Stromstärke 1 Amp.

Versuchs-Nr.	Gasentnahme nach Min.	ccm Wasserstoff		Prozent Reduktion
		im Knallgasvoltameter	in der Versuchszelle	
21. ohne Chromat	120	40.0	9.4	76.5
	240	40.5	10.0	75.3
22. +0.1 g K_2CrO_4	90	52.3	41.7	19.2
	330	40.0	32.2	19.5

Ich glaube, dafs diese Versuche genügen, um die Wirkung des Chromatzusatzes als eine diaphragmenbildende zu kennzeichnen und die Möglichkeit einer katalytischen mehr als unwahrscheinlich zu machen.

Es erübrigt noch darauf einzugehen, wie es kommt, dafs ein

solches Diaph[illegible] die Reduktion zu verhindern vermag. Man versteht dies wiederum, wenn man bedenkt, dafs der Depolarisator, um reduziert werden zu können, bezw. um den Wasserstoff zu depolarisieren, in Berühruug mit dem Elektrodenmetall kommen mufs. Dies wird aber durch eine auf dem Metall aufliegende schwer lösliche Verbindung wenn nicht verhindert, so doch sehr erschwert werden, so dafs nur Reaktionen stattfinden können zwischen Ionen, die dem Elektrodenmetall durch Wanderung zugeführt werden.

Was ferner die chemische Zusammensetzung des Diaphragmas anbelangt, so wird durch die Versuche wahrscheinlich gemacht, dafs es in sauren Lösungen und in Lösungen, in denen sich eine oxydierende Verbindung befindet, aus chromsaurem Chromoxyd, sonst aus Chromoxyd besteht.

Über die Richtigkeit dieser Annahme hegte ich seinerzeit deshalb berechtigte Zweifel, weil bei der Chloralkalielektrolyse Hypochlorit sich bildet und letzteres Chromoxyd schnell und vollständig zu Chromsäure oxydiert.

Auch chromsaures Chromoxyd wird, freilich mit geringerer Geschwindigkeit, wie ich mich überzeugte, glatt durch Hypochlorit zu Chromsäure oxydiert.

Da aber Hypochlorit an die Kathode stets in grofsen Mengen gelangt, denn sonst könnte es ja der Reduktion nicht unterliegen, so ist es nicht ohne weiteres verständlich, wie die Verbindungen des Chroms dort beständig sein sollen.

Es erscheint fraglich, ob man sich über diese Bedenken durch die Annahme hinwegsetzen darf, dafs die Reaktion

13) $$Cr_2O_3 + 3KClO = 2CrO_3 + 3KCl$$

eine sehr kleine Geschwindigkeit besitzt.

Die folgende Überlegung vermag vielleicht auch über diese Schwierigkeit hinwegzuhelfen. Bei der Elektrolyse einer neutralen Kochsalzlösung z. B., welche Chromat enthält, bildet sich zunächst ein Überzug von Chromoxyd, der auch als solcher beständig ist, solange noch kein Hypochlorit an die Kathode gelangt. Tritt aber dieses ein, so wird zunächst die äufserste, der Anode zugewandte Schicht des Cr_2O_3 zu CrO_3 oxydiert. Die letztere wird aber sofort durch das nach der Kathode zu liegende Cr_2O_3 zu schwer löslichem chromsauren Chromoxyd gebunden, so dafs man jetzt ein Diaphragma aus dieser Verbindung hat, dessen einzelne Teilchen so gerichtet sein müssen, dafs das Cr_2O_3 nach der Kathode, die CrO_3 nach der

Anode zugewandt ist. Das von der Anode her andringende Hypochlorid kann jetzt die Chromsäure nicht weiter oxydieren, und ebensowenig wird das nach der Kathode zu liegende Chromoxyd einer weiteren Reduktion unterliegen können.

Das Wesentliche hierbei ist, daſs die durch das Hypochlorit gebildete Chromsäure sofort in eine schwer lösliche Verbindung übergeht. Würde dies nicht der Fall sein, würde die entstehende Chromsäure als solche bestehen bleiben und somit in Lösung gehen, also nicht an der Kathode durch das Chromoxyd festgehalten, dann müſste Hypochlorit Chromoxyd fortschreitend bis zur Kathode zu Chromsäure oxydieren, und es müſste fortwährend durch kathodische Reduktion regeneriert werden. Damit aber fiele der ganze Vorteil des Chromatzusatzes fort; denn es ist gleichgültig für die Stromausbeute, ob Hypochlorit selbst reduziert wird, oder ob es erst einen anderen Körper oxydiert, der dann seinerseits der Reduktion unterliegt.

Die Elektrolyse mit Chromat stellt somit einen der idealsten Diaphragmenprozesse vor, den man sich denken kann.

Anhang.

1. $\frac{1}{20}$ äq. KJO_3, 0.01 *n*-KOH plat. Pt.

A.P.[1]	$E-e \times 10000$
−0.530	0
−0.450	0
−0.390	14
−0.346	35
−0.312	112
−0.280	189
+0.570	19600

2. $\frac{1}{20}$ äq. K_2SO_4, 0.01 *n*-KOH plat. Pt.

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.087	42
+0.167	42
+0.244	42
+0.328	48
+0.404	48
+0.445	180
+0.460	438

3. $\frac{1}{20}$ äq. $KBrO_3$, 0.01 *n*-KOH plat. Pt.

A.P.	$E-e \times 10000$
−0.700	0
−0.656	0
−0.616	21
−0.594	42
−0.558	77
−0.538	84
−0.522	98
−0.490	210
−0.472	332

4. $\frac{1}{20}$ äq. K_2CrO_4, 0.01 *n*-KOH plat. Pt.

A.P.	$E-e \times 10000$
−0.25	0
−0.182	28
−0.115	28
−0.048	28
−0.022	28
+0.174	28
+0.247	28
+0.322	28
+0.397	28
+0.447	91
+0.472	203

[1] A.P. bedeutet Absolutes Potential.

5. $\frac{1}{1}$ *n*-$NaClO_3$, 0.01 *n*-KOH

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.042	28
+0.126	28
+0.202	28
+0.282	28
+0.362	49
+0.398	49
+0.426	98
+0.450	210

6. $\frac{1}{1}$ *n*-$NaClO_3$, 0.01 *n*-KOHFe

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.090	21
+0.130	21
+0.168	28
+0.204	28
+0.240	42
+0.276	49
+0.310	70
+0.342	91
+0.370	140
+0.398	196
+0.420	245

7. $\frac{1}{1}$ *n*-$NaClO_3$, 0.01 *n*-KOHFe

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.010	36
+0.084	56
+0.152	77
+0.218	105
+0.270	168
+0.314	259
+0.354	371

8. $\frac{1}{1}$ *n*-Na_2SO_4, 0.01 *n*-KOHFe

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.541	21
+0.620	28
+0.686	77
+0.739	182
+0.784	372

9. $\frac{1}{1}$ *n*-Na_2SO_4, 0.01 *n*-KOHFe

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.296	49
+0.368	77
+0.424	154
+0.478	217
+0.536	280

10. $\frac{1}{1}$ *n*-KNO_3, 0.01 *n*-KOHFe

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.104	12
+0.190	12
+0.270	12
+0.352	18
+0.430	24
+0.498	60
+0.556	108
+0.602	180
+0.666	408

11. $\frac{1}{1}$ KNO_3, 0.01 *n*-KOHFe

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.106	42
+0.176	70
+0.250	98
+0.320	119
+0.386	168
+0.426	273
+0.446	399

12. $\frac{1}{20}$ äq. KJO_3, 0.01 *n*-KOH glatt Pt.

A.P.	$E-e\times 10000$
−0.270	0
−0.202	0
−0.136	21
−0.063	21
+0.003	42
+0.055	63
+0.095	84
+0.138	154
+0.179	210
+0.218	278

13. $\frac{1}{1}$ äq. K_2SO_4, 0.01 *n*-KOHCu

A.P.	$E-e \times 10000$
−0.014	28
+0.048	56
+0.102	114
+0.166	140
+0.230	154
+0.306	154
+0.374	168
+0.440	238
+0.546	448

14. $\frac{1}{1}$ äq. K_2SO_4, 0.01 *n*-KOHPb

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.274	20
+0.340	70
+0.396	105
+0.468	119
+0.530	161
+0.615	147
+0.692	161
+0.790	140
+0.858	161
−0.922	238

15. $\frac{1}{1}$ *n*-KNO_3, 0.01 *n*-KOH plat. Pt.

A.P.	$E-e \times 10000$
−0.138	12
+0.182	12
+0.255	24
+0.330	24
+0.408	30
+0.460	90
+0.482	204
+0.494	408
+0.514	636

16. $\frac{1}{1}$ *n*-KNO_3, 0.01 *n*-KOH glatt Pt.

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.242	24
+0.322	30
+0.394	30
+0.466	42
+0.522	108
+0.558	286
+0.616	760

17. $\frac{1}{1}$ *n*-KNO_3, 0.01 *n*-KOHHg

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.566	12
+0.646	24
+0.723	30
+0.802	36
+0.866	90
+0.914	156
+0.948	318
+0.970	552

18. $\frac{1}{1}$ *n*-KNO_3, 0.01 *n*-KOHZn

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.346	0
+0.418	6
+0.506	6
+0.584	30
+0.660	36
+0.738	42
+0.796	84
+0.830	240
+0.838	480

19. $\frac{1}{1}$ äq. K_2SO_4, 0.01 *n*-KOHHg

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.654	18
+0.736	18
+0.818	18
+0.896	36
+0.976	36
+1.056	114
+1.108	198
+1.139	432

20. $\frac{1}{1}$ äq. K_2SO_4, 0.01 *n*-KOHZn

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.674	6
+0.754	12
+0.835	24
+0.918	24
+0.990	66
+1.045	150

21. $\frac{1}{1}$ äq. $NaNO_2$, 0.01 *n*-KOH plat. Pt.

A.P.	$E-e \times 10000$
−0.046	14
−0.014	21
−0.010	28
+0.034	35
+0.054	42
+0.094	84
+0.126	154

22. $\frac{1}{1}$ äq. $NaNO_2$, 0.01 *n*-KOH glatt. Pt.

A.P.	$E-e \times 10000$
−0.090	14
+0.064	14
+0.148	14
+0.218	21
+0.294	14
+0.326	28
+0.400	35
+0.474	49
+0.504	63
+0.530	112
+0.538	140

23. $\frac{1}{1}$ *n*-$NaNO_2$, 0.01 *n*-KOHFe

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.030	49
+0.126	49
+0.194	77
+0.250	133
+0.300	196
+0.340	322
+0.372	434

24. $\frac{1}{1}$ *n*-$NaNO_2$, 0.01 *n*-KOHZn

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.292	42
+0.370	42
+0.446	63
+0.518	84
+0.580	133
+0.628	231
+0.664	350

25. $\frac{1}{1}$ äq. K_2SO_4, 0.01 *n*-KOHZn

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.632	28
+0.792	49
+0.856	63
+0.920	112
+0.954	189
+0.988	364

26. $\frac{1}{1}$ äq. NH_2OHHCl, 0.01 *n*-KOH glattes Pt.

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.052	28
+0.120	49
+0.166	105
+0.200	161
+0.230	308
+0.260	546

27. $\frac{1}{1}$ äq. NH_2OHHCl, 0.01 *n*-KOHEu

A.P.	$E-e \times 10000$
−0.350	21
−0.294	49
−0.228	70
−0.146	63
−0.074	91
−0.010	217
+0.032	294
+0.104	315
+0.190	308
+0.270	455
+0.322	525

28. $\frac{1}{1}$ äq. NH_2OHHCl, 0.01 *n*-KOHHg

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.280	28
+0.350	35
+0.408	49
+0.436	91
+0.464	154
+0.492	217
+0.530	259

29. Hydrazinsulfat, 0.01 n-KOH

A.P.	$E-e\times 10000$
−0.360	28
−0.320	49
−0.270	70
−0.226	91
−0.208	126
−0.188	147
−0.180	196
−0.174	245

30. $\frac{1}{1}$ äq. NH_2OHHCl, 0.01 n-KOHPb

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.080	49
+0.162	35
+0.240	42
+0.314	49
+0.380	77
+0.430	133
+0.470	259
+0.502	371

31. $\frac{1}{1}$ n-$NaClO_3$, 0.01 n-KOHCo

A.P.	$10000\ E-e$
+0.04	28
+0.13	28
+0.21	28
+0.29	63
+0.36	133
+0.39	364
+0.418	588
+0.45	763

32. $\frac{1}{1}$ n-KNO_3, 0.01 n-KOHZn

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.394	28
+0.474	35
+0.552	42
+0.628	63
+0.684	119
+0.716	252

33. $\frac{1}{20}$ äq. KJO_3, 0.01 n-H_2SO_4 pl. Pt

A.P.	$E-e\times 10000$
−1.207	0
−1.156	21
−1.119	63
−1.092	140
−1.066	266
−1.046	336

34. $\frac{1}{1}$ äq. K_2SO_4, 0.01 n-KOH schwammiges Zn

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.590	0
+0.756	7
+0.786	70
+0.804	224
+0.816	420

35. $\frac{1}{1}$ äq. K_2SO_4. 0.01 n-KOH glattes Zn

A.P.	$E-e\times 10000$
+0.590	56
+0.664	56
+0.732	70
+0.806	84
+0.856	147
+0.916	224
+0.956	364

36. $\frac{1}{20}$ äq. KJO_3. 0.01 n-KOH glatt Au

A.P.	$E-e\times 10000$
−0.020	21
+0.036	35
+0.080	56
+0.112	77
+0.140	105
+0.160	140
+0.182	189

37. $\frac{1}{20}$ äq. KJO_3, 0.01 n-KOH Au, elektrolytisch

A.P.	$E-e\times 10000$
−0.040	35
+0.024	42
+0.060	63
+0.092	91
+0.110	126
+0.124	168
+0.136	210

38. $\frac{1}{20}$ äq. KJO_3, 0.01 n-KOH

Au schwammiges

A.P.	$E-e \times 10000$
−0.312	28
−0.220	28
−0.158	35
−0.120	63
−0.086	91
−0 060	112
−0.002	126
+0.034	154
+0.050	196
+0.062	252

39. $\frac{1}{1}$ n-KNO_3, 0.01 n-KOH

schwammiges Zink

A.P.	$E-e \times 10000$
+0.610	84
+0.614	245
+0.618	490

$\frac{1}{1}$ n-H_2SO_4

40. Pt. glatt

A.P.	$E-e$
−0.294	0.0028
−0.262	0.0056
−0.236	0.0133

41. Au, stark galvanisch vergoldet

A.P.	$E-e$
−0.292	0.0028
−0.176	0.0035
−0.104	0.0063
−0.084	0 0168

42. Kupfer glatt

A.P.	$E-e$
−0.550	−0.0140
−0.522	+0.0070
−0.492	0.0140
−0.450	0.0112
−0.410	0.0140
−0.366	0.0147
−0.321	0.0112
−0.284	0.0119
−0.246	0.0147
−0.212	0.0161
−0.180	0.0189
−0.146	0.0217

43. platin. Pt.

A.P.	$E-e$
−0.390	0.0021
−0.360	0.0028
−0.318	0.0035
−0.298	0.0035
−0.260	0.0035
−0.220	0.0077
−0.196	0.0168

44. Ag, glatt

A.P.	$E-e$
−0.362	0.0021
−0.326	0.0028
−0.292	0.0035
−0.258	0.0035
−0.224	0.0042
−0.176	0.0049
−0.136	0.0056
−0.096	0.0084
−0.064	0.0126
−0.034	0.0182

45. Au, glatt

A.P.	$E-e$
−0.284	0.0021
−0.250	0.0014
−0.212	0.0014
−0.178	0.0028
−0.142	0.0042
−0.110	0.0035
−0.076	0.0035
−0.040	0.0028
+0.032	0.0049
+0.110	0.0098
+0.144	0.0147

46. Ag, galvanisch versilbert

A.P.	$E-e$
−0.332	0.0028
−0.290	0.0035
−0.248	0.0042
−0.210	0.0049
−0.172	0.0077
−0.142	0.0112
−0.120	0.0210

47. Blei

A.P.	$E-e$
+0.049	−0.0070
+0.051	+0.0140
+0.106	0.0091
+0.154	0.0077
+0.190	0.0084
+0.226	0.0091
+0.262	0.0098
+0.298	0.0105
+0.334	0.0112
+0.408	0.0119
+0.470	0.0126
+0.510	0.0133
+0.576	0.0189
+0.64	0.0294

48. Au. schwach galvanisch vergoldet

A.P.	$E-e$
−0.316	0.0021
−0.274	0.0021
−0.234	0.0028
−0.196	0.0035
−0.156	0.0042
−0.078	0.0049
−0.044	0.0077
−0.012	0.0224

49. Ni

A.P.	$E-e$
−0.164	−0.0049
−0.138	+0.0042
−0.110	0.0084
−0.080	0.0140

50. Zinn

A.P.	$E-e$
+0.162	−0.0133
+0.174	+0.0070
+0.202	+0.0105
+0.230	0.0161

51. Quecksilber

A.P.	$E-e$
−0.308	0.0021
−0.244	0.0021
−0.164	0.0042
−0.094	0.0070
−0.030	0.0147

52. $\frac{n}{20}$ äq. K_2CrO_4, 0.01 n-KOH

glattes Pt.

A.P.	10000 $E-e$
−0.453	0
−0.295	0
−0.222	21
−0.150	28
−0.074	28
+0.006	28
+0.079	28
+0.157	28
+0.234	28
+0.312	28
+0.390	28
+0.453	63
+0.511	112

53. $\frac{n}{20}$ K_2CrO_4 + $\frac{n}{20}$ äq. KJO_3.

0.01 n-KOH glattes Pt.

Messung nach 5 Minuten

A.P.	10000 $E-e$
−0.310	0
−0.255	7
−0.202	42
−0.147	42
−0.093	70
−0.047	105
−0.006	126
+0.038	196
+0.088	238
+0.142	296
+0.210	308
+0.294	245
−0.420	84
+0.482	140
+0.504	245

54. $\frac{\text{äq.}}{20}$ K_2CrO_4 + 0.01 KOH

+ $\frac{\text{äq.}}{20}$ KJO_3

Messung nach 10 Minuten

A.P.	10000 $E-e$
−0.302	14
−0.235	21
−0.177	35
−0.128	49
−0.088	63
−0.041	77
+0.012	70
+0.086	70
+0.158	70
+0.238	49
+0.330	35
+0.414	35
+0.478	70
+0.502	168

55. $\frac{1}{1}$ n-$NaClO_3$, 0.01 n-KOH

platin. Pt.

A.P.	10000 $E-e$
+0.042	28
+0.126	28
+0.202	28
+0.282	28
+0.362	49
+0.398	49
+0.426	98
+0.450	210

56. $\frac{1}{1}$ n-$NaClO_3$, 0.01 n-KOHCo

A.P.	10000 $E-e$
+0.266	28
+0.334	49
+0.414	63
+0.491	77
+0.566	98
+0.618	140
+0.654	273

Dresden, Anorg.-chemisches Laboratorium der k. sächs. techn. Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Oktober 1900.

Über die Einwirkung substituierter Ammoniakbasen auf Zinksalzlösungen und eine neue Methode zur quantitativen Zinkbestimmung.

Von

W. Herz.

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift (**23**, 222) die Gleichgewichtserscheinungen in dem Systeme

$$ZnSO_4 + 2NH_4OH \rightleftarrows Zn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

beschrieben. Im Anschlufs an diese Versuche beabsichtigte ich, analoge Studien über die Einwirkungen substituierter Ammoniake auf Zinksalzlösungen anzustellen, und begann damit Methylamin auf Zinksulfat einwirken zu lassen. Es wurden folgende Gemische hergestellt:

0.255 Normal $\frac{ZnSO_4}{2}$
0.205 Normal NH_2CH_3

0.255 Normal $\frac{ZnSO_4}{2}$
0.102 Normal NH_2CH_3

0.255 Normal $\frac{ZnSO_4}{2}$
0.041 Normal NH_2CH_3

Diese Gemische wurden unter häufigem Schütteln in gut verstöpselten Gefäfsen zwei Tage lang bei 17—18° stehen gelassen. Nachdem sich der Niederschlag gut abgesetzt hatte, wurden 25 ccm der über dem Bodenkörper stehenden klaren Flüssigkeit abpipettiert. Eine hierin durch Nitrophenol hervorgerufene Gelbfärbung wurde durch einen Tropfen Säure (0.34 Normal $H^{\cdot}$) zum

Verschwinden gebracht; die Lösung enthielt also keine freie Base mehr, sondern diese war quantitativ zur Ausfällung des Zn'' verbraucht worden. Ebenso wenig konnte ich einen Gleichgewichtszustand herstellen, wenn ich Zinkhydroxyd mit Methylaminsalzen behandelte. $Zn(OH)_2$, das aus Zinksulfatlösung durch NH_3 gefällt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet worden war, wurde mit einer wässerigen Lösung von 0.5 Normal Methylaminchlorhydrat zwei Tage lang im gut verschlossenen Gefäfse geschüttelt; die Lösung, die nach dem Absitzen abpipettiert wurde, ergab durch Nitrophenol eine Gelbfärbung, welche jedoch durch einen Tropfen Säure aufgehoben wurde, was die völlige Abwesenheit von freiem Methylamin beweist.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs die Reaktion

$$ZnSO_4 + 2\,NH_2CH_3HOH = Zn(OH)_2 + (NH_3CH_3)_2SO_4$$

innerhalb der Grenzen der Mefsbarkeit im Sinne von links nach rechts der geschriebenen Gleichung zu Ende verläuft. Diese Thatsache stimmt gut überein mit der die stärkere Basizität des Methylamins gegenüber dem NH_3 anzeigenden hohen Dissoziationskonstanten, die Bredig[1] zu 0.052 angiebt, also über 20 mal so grofs wie die des Ammoniaks.

Da die Reaktion quantitativ bis zur völligen Ausfällung des Zn'' vor sich geht, so lag der Gedanke nahe, dafs sich hier eine Methode zur quantitativen Zinkbestimmung würde anschliefsen lassen. Die Ausführung scheiterte aber daran, dafs sich Zinkmethylaminkomplexionen bilden, deren Verbindungen löslich sind, so dafs also beim Zusatz von Methylamin zu Zinksalzen zuerst das Hydroxyd ausfällt, das sich aber in einem Überschufs des Fällungsmittels wieder löst.

Eine ähnliche quantitative Ausfällung mufste auch beim Dimethylamin erwartet werden, dessen Dissoziationskonstante noch höher zu 0.074 von Bredig (l. c.) gefunden worden ist. Ich stellte, um diese Erscheinungen zu erkennen, folgende Versuche an.

Ein Gemisch von

0.255 Normal $\frac{ZnSO_4}{2}$

0.153 Normal $NH(CH_3)_2$

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 294.

wurde nur wenige Stunden bei 17—18° sich selbst überlassen, und danach wurden von der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit 25 ccm abpipettiert. Eine hierin durch Nitrophenol erzeugte Gelbfärbung verschwindet beim Zusatz eines Tropfens Säure.

Auch der umgekehrte Versuch führt zu keinem Gleichgewicht. Läfst man $Zn(OH)_2$ mit einer wässerigen Lösung von 0.75 Normal Dimethylaminchlorhydrat unter häufigem Schütteln 2 Tage lang stehen, so enthält die Flüssigkeit keine Spur freier Base, wie nach der vorher beschriebenen Methode erkannt werden kann.

Es verläuft also auch die Reaktion:

$$ZnSO_4 + 2\,N(CH_3)_2H_2OH = Zn(OH)_2 + (N(CH_3)_2H_2)_2SO_4$$

vollständig bis zu Ende. Diese Reaktion unterscheidet sich aber von der mit Methylamin dadurch, dafs das Zink mit Dimethylamin keine Komplexionen bildet, so dafs das $Zn(OH)_2$ auch in einem Überschufs des Fällungsmittels unlöslich ist. Aus diesem Grunde mufs das Dimethylamin sich zur quantitativen Bestimmung des Zinks eignen.

Die quantitative Analyse wird in einfachster Weise folgendermafsen ausgeführt: Das in Wasser gelöste Zinksalz wird mit wässeriger Dimethylaminlösung im Überschufs versetzt und 2 Stunden in der Kälte stehen gelassen. Der Niederschlag wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag sorgfältig vom Filter gebracht, das Filter verascht und nach dem Abkühlen Filterasche und Niederschlag kurze Zeit über dem Teklubrenner geglüht.

Die Brauchbarkeit der Methode sei durch folgende Zahlen bewiesen:

I	0.5222 g	Zinkvitriol ergeben,	0.1487 g ZnO	oder	22.9 % Zn
[1]II	0.5791 g	„ „	0.1645 g ZnO	„	22.8 % Zn
III	0.5854 g	„ „	0.1652 g ZnO	„	22.7 % Zn

Theoretisch berechnet man für $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ 22.7 % Zn.

Ich glaube, dafs diese Methode sich zur Zinkbestimmung vorzüglich eignet, zumal die Methoden, das Zink durch H_2S oder

[1] Analyse II u. III sind von Herrn Dr. Drucker, Assistent am chemischen Institut der Universität Breslau, ausgeführt worden, dem ich dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Na_2CO_3 zu fällen nicht zu den angenehmsten analytischen Arbeiten gehören. Der gröſseren Anwendbarkeit der Methode scheint zunächst der hohe Preis des Dimethylamins entgegenzustehen. Derselbe kommt aber deswegen nicht sonderlich in Betracht, weil das Amin nicht verloren geht, sondern nach dem Filtrieren des Niederschlages mit dem Anion des Zinksalzes in Lösung bleibt. Durch Destillation dieser Lösung mit Natronlauge wird das verbrauchte Dimethylamin wieder als freie Base regeneriert.

Chemisches Institut der Universität Breslau.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1900.

Die Elektroaffinität der Metalle.

Von

H. M. DAWSON und J. McCRAE.

In letzter Zeit ist durch die reichhaltige Arbeit von ABEGG und BODLÄNDER[1] die Aufmerksamkeit der physikalischen Chemiker auf die Bedeutung der sogenannten Elektroaffinität als Grundlage für eine chemische Systematik gelenkt worden. Unter diesem Begriff versteht man die Tendenz der Bestandteile eines Körpers, aus dem elektrisch neutralen Zustand in den der Ionen überzugehen. Je gröfser die Elektroaffinität der Bestandteile, desto gröfser wäre die Löslichkeit des Körpers, falls diese nur von der Elektroaffinität abhinge.

BODLÄNDER hat schon früher gezeigt, dafs, falls man die freie Bildungsenergie des festen Stoffes aus den bei der Elektrolyse entstehenden Produkten in Betracht zieht, die Löslichkeit des Körpers jedenfalls der Gröfsenordnung nach aus den Haftintensitäten der Ionen berechnet werden kann. Dadurch ist die Löslichkeit mit anderen Eigenschaften in Beziehung gebracht worden, wodurch die Wichtigkeit des Begriffs der Elektroaffinität schon zu Tage tritt, da bisher allgemeine Beziehungen zwischen Löslichkeit und den anderen Eigenschaften sich nicht haben nachweisen lassen.

Besonders aber für die Systematik der komplexen Salze scheint der Begriff der Elektroaffinität von grofser Bedeutung zu sein. Nach ABEGG und BODLÄNDER kann man ein komplexes Salz folgendermafsen definieren: „Komplexe Verbindungen sind solche, in denen einer der ionogenen Bestandteile eine Molekularverbindung aus einem einzeln existenzfähigen Ion („Einzelion") mit einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil") darstellt".

---

[1] *Zeitschr. anorg. Chem.* **20** (1899), 453.

Als Einzelionen, welche die gröfste Tendenz zur Addition von Neutralteilen besitzen, sind die schwachen Ionen zu bezeichnen. Durch diese Komplexbildung wird die Elektroaffinität des Einzelions verstärkt und im allgemeinen steigt die Additionstendenz mit der Schwäche des Ions.

Nach dem Thatsachenmaterial scheinen die Neutralteile von zweierlei Arten zu sein. Der ersten Klasse gehören salzartige Verbindungen an, welche selbst aus schwachen Ionen gebildet sind. Diese können sich an Kationen sowie an Anionen addieren und somit positivierend wie negativierend wirken. Andere Neutralteile sind einfache (nicht messbar dissozierte) Verbindungen oder Elemente, welche sich vorzugsweise nur an Kationen oder Anionen addieren. Ein solcher Neutralteil ist das Ammoniak, welches nur mit Kationen in Verbindung zu treten imstande zu sein scheint. Hervorgehoben wird, dass mit abnehmender Stärke des Ions die Tendenz zur Aufnahme solcher Neutralteile zunehmen soll. Für den Beweis dieses Satzes ist die Untersuchung solcher Komplexe, bei denen der Neutralteil, wie Ammoniak, nur an die eine Art von Ionen additionsfähig ist, von besonderer Einfachheit. Qualitativ dürfte die Vergleichung der Dampfdrucke der festen Ammoniakate etwas zur Beurteilung der obigen Ansicht beisteuern. Die verschiedenen Verbindungsstufen, welche viele Salze gegenüber dem Ammoniak aufweisen, und der komplizierende Einfluss der Orientation, welcher mit dem krystallisierten Zustande verknüpft ist, machen einen solchen Vergleich, was die quantitative Seite anbelangt, fast wertlos. Bessere Resultate konnte man erwarten, wenn die zu untersuchenden Salze gelöst waren, und Gaus[1] hat neulich seine Messungen über „Ammoniak-Partialdrucke über ammoniakalischen Metallsalzlösungen" publiziert. Darin glaubt er die Richtigkeit der Ansicht, dafs die Tendenz der Kationen, Komplexe zu bilden, mit abnehmender Elektroaffinität des Metalls zunehme, durch experimentelle Daten belegt zu haben. Am Schlufs seiner Abhandlung hebt er mit Recht hervor, dafs die experimentellen Resultate nur dann vergleichbar sind, wenn die in der Lösung existierenden Komplexe demselben Typus angehören. Werden allgemein die komplexen Ammoniakverbindungen in der Lösung durch die Formel $R_n(NH_3)_m$ ausgedrückt, so müssen m und n, wenn verschiedene Metalle in Betracht kommen, dieselben Werte beibehalten, um daraus Schlüsse über die relative Elektroaffinität

[1] Gaus, *Zeitschr. anorg. Chem.* 35 (1900), 236.

ziehen zu können. In einer eben erschienenen Abhandlung[1] haben wir die Natur der solche komplexe Ammoniakverbindungen enthaltenden Lösungen besprochen; in derselben befinden sich die mit Lösungen von Kupfer-, Zink-, Kadmium- und Nickel-Salzen erhaltenen Resultate. Bei der Untersuchung wurde der NERNST'sche Verteilungssatz zu Grunde gelegt. Wenn man bei konstant gehaltener Temperatur wässeriges Ammoniak mit Chloroform zusammenschüttelt, so verteilt sich das Ammoniak zwischen den beiden Schichten in einem konstanten Verhältnis. Die elektrolytische Dissoziation des Ammoniaks in der wässerigen Lösung ist bei den von uns benutzten Konzentrationen so klein, dafs sie vernachlässigt werden darf. Die Versuche zeigen, dafs, soweit es die Genauigkeit der Methode zu schliefsen erlaubt, das Verhältnis der totalen Konzentrationen konstant bleibt und keine mefsbare Funktion der absoluten Konzentration ist.

Sind nun in der wässerigen Lösung Salze gelöst, die mit dem Ammoniak molekulare oder komplexe Verbindungen bilden, so wird der Verteilungskoeffizient geändert. Die Gröfse dieser Änderung giebt offenbar ein Mafs der in der wässerigen Lösung stattfindenden Komplexbildung.

Die Einzelheiten unserer Arbeitsmethode sind in der oben erwähnten Abhandlung gegeben. Hier genügt es zu sagen, dafs der Verteilungskoeffizient für Ammoniak bei 20° C. zwischen Chloroform und wässerigen Lösungen von $CuSO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, CdJ_2 und $NiSO_4$ bei verschiedenem Salz- und Ammoniakgehalt bestimmt wurde.

Bei konstanter Salzkonzentration nimmt der Verteilungskoeffizient mit zunehmender Ammoniakkonzentration ab, während bei konstantem Gehalt an Ammoniak und zunehmendem Salzgehalt der Koeffizient zunimmt. Durch das gelöste Salz wird ein Teil des Ammoniaks in der wässerigen Lösung der Beteiligung am Gleichgewicht zwischen dem Ammoniak in der wässerigen und der Chloroformschicht entzogen. Wenn man annimmt, dafs die rein physikalische Wirkung des gelösten Salzes auf die Verteilung des Ammoniaks zwischen den beiden Schichten vernachlässigt werden darf, mit anderen Worten, wenn der Verteilungskoeffizient des freien ungebundenen Ammoniaks in der Lösung denselben Wert hat, wie für reines Wasser, so erhält man folgenden Ausdruck zur Berechnung des gebundenen Ammoniaks. Spätere Versuche haben ja gezeigt, dafs für die in Betracht kom-

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 1239.

menden Salzkonzentrationen die Nichtbeachtung der physikalischen Wirkung den Charakter der aus den Versuchsdaten gezogenen Schlüsse nicht ändert.

Sei

S die Konzentration des gelösten Salzes (Gm. Mol. pro Liter);

A_w die Konzentration des Ammoniaks in der wässerigen Lösung (Gm. Mol. pro Liter);

A_c die Konzentration des Ammoniaks im Chloroform (Gm. Mol. pro Liter);

und k der Verteilungskoeffizient zwischen reinem Wasser und Chloroform (26.3),

so giebt

$$x = \frac{A_w - k \cdot A_c}{S} \tag{1}$$

die Anzahl der Ammoniakmoleküle, die mit einem Salzmolekül in Verbindung getreten sind.

Die von uns untersuchten Salze geben alle einen Wert für x, der zwischen 3 und 4 liegt. Die kleinere Zahl wird erhalten, wenn die Konzentration des Ammoniaks möglichst klein ist; der Wert von x steigt regelmäfsig mit zunehmendem Ammoniakgehalt und nähert sich dem oberen Grenzwert, wenn die Lösung Ammoniak in grofsem Überschufs enthält.[1] Man hat ja mit einer Dissoziation zu thun, bei der das Ammoniak als Dissoziationsprodukt beteiligt ist. Von gröfster Wichtigkeit für unsere Zwecke ist die Thatsache, dafs bei gleicher Salz- und Ammoniakkonzentration der Wert von x für die untersuchten Salze derselbe ist. Die in der Lösung vorhandenen Ammoniakkomplexe sind also vom gleichen Typus, und man dürfte annehmen, dafs sie damit vorzüglich geeignet sind, um einen Vergleich der Ammoniakverbindungsfähigkeit der in den Salzen enthaltenen Metalle zu erhalten. Der Annahme, dafs in einem Falle ein Komplex von der Formel $MA.nNH_3$, im anderen von der Formel $2MA.2nNH_3$ vorliegt, wird wohl niemand Glauben schenken.

Aus den erhaltenen Resultaten mufs man schliefsen, dafs diese Bindungsfähigkeit für Kupfer, Kadmium, Zink und Nickel dieselbe

[1] Bemerkt sei hier, dafs Konowalow (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **31** (1899), 910) nach der dynamischen Methode Ammoniaktensionsmessungen von salzenthaltenden Ammoniaklösungen ausgeführt hat. Für die Cu-, Cd-, Zn- und Ni-Salze sind seine Resultate in vollkommener Überstimmung mit den unsrigen.

ist. Für die drei erstgenannten Metalle ist derselbe Schluss aus den Versuchen von Gaus zu ziehen. Bemerkt dabei sei, dafs die von letzterem gefundene Proportionalität zwischen der Erniedrigung des Ammoniakdampfdruckes und der Konzentration des gelösten Salzes nur für den Grenzfall, dafs der Ammoniakgehalt der Lösung relativ grofs ist, gilt. In diesem Fall hat das an Salz gebundene Ammoniak sein Maximum erreicht, für Cu, Zn, Cd und Ni nämlich 4 Moleküle pro Molekül Salz. Unter diesen Verhältnissen wird ja die Tensionserniedrigung einfach proportional der Salzkonzentration. Aus unseren Versuchszahlen wird das am Salz gebundene Ammoniak seinen maximalen Wert erreichen, falls in der Lösung auf ein Molekül Salz etwa zwanzig Moleküle Ammoniak vorhanden sind. Dass obige Proportionalität bei relativ geringer Ammoniakkonzentration nicht zutrifft, zeigen folgende Zahlen für Kupfersulfatlösungen:

Konzentration des Kupfersulfates in Äquivalenten	Moleküle Ammoniak pro Mol. Salz in der Lösung	Moleküle Ammoniak mit 1 Mol. Salz gebunden
0.10 n	5	3.14
0.10 n	10	3.76
0.05 n	6	3.16
0.05 n	12	3.72

Bei den von Gaus gebrauchten Konzentrationen gilt die besprochene Proportionalität mit genügender Genauigkeit, und indem man die Tensionserniedrigung auf dieselbe äquivalente Salzkonzentration reduziert, erhält man folgende Zusammenstellung:

Lösung	Tensionserniedrigung
0.01 n $CuSO_4$	0.51 mm
0.01 n $ZnSO_4$	0.44 mm
0.01 n $CdSO_4$	0.52 mm

Die Differenzen sind wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen, und die Zahlen können als eine vollständige Bestätigung der unserigen angesehen werden.

Der Ammoniakdruck einer normalen wässerigen Ammoniaklösung beträgt 13.45 mm bei 25° C. und dieser Druck ist für kleine Änderungen der Konzentration streng proportional. Sei der Druck einer normalen Ammoniaklösung, welche C Grammmoleküle Salz pro Liter enthält mit m Millimeter bezeichnet, dann giebt die Gleichung:

$$x = \frac{1 - \frac{m}{13.45}}{C} \qquad (2)$$

die Zahl der Moleküle Ammoniak, welche mit einem Molekül Salz gebunden sind.

Rechnet man nach dieser Formel den Wert von x aus obigen Zahlen, so erhält man Werte, die durch folgende Formeln zum Ausdruck kommen

$$CuSO_4 \cdot 3.79\ NH_3$$
$$ZnSO_4 \cdot 3.27\ NH_3$$
$$CdSO_4 \cdot 3.87\ NH_3.$$

Die höheren Werte für die Kupfer- und Kadmiumsalze fallen mit den unserigen nahe zusammen, und dafs der kleinere Wert im Falle von Zinksulfat innerhalb dem Bereich der Versuchsfehler liegt, darf angenommen werden, da bei den Versuchen mit Zinksulfat und Kadmiumsulfat die Tensionserniedrigung nur etwa 0.5 mm beträgt.

Ihrer Tendenz zur Ammoniakkomplexbildung nach würden also die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ und $Ni^{\cdot\cdot}$ als gleich stark bezeichnet werden müssen. Die Werte ihrer Haftintensitäten weichen aber sehr viel voneinander ab, wie sich aus folgenden Zahlen (auf Wasserstoff gleich Null bezogen) ergiebt:

$Zn^{\cdot\cdot}$	+ 0.74 Volt	$Ni^{\cdot\cdot}$	+ 0.23 Volt
$Cd^{\cdot\cdot}$	+ 0.38 „	$Cu^{\cdot\cdot}$	– 0.34 „

Wenn also die Haftintensität ein Mafs der Elektroaffinität dieser Metalle darstellt, ist es unmöglich, dafs die Tendenz zur Ammoniakkomplexbildung die relative Stärke oder Schwäche der Ionen messen kann. Von einer nur qualitativen Beziehung zwischen Haftintensität und Ammoniakadditionsfähigkeit kann sogar in diesem Fall nicht die Rede sein. Es fragt sich dann, ob die gemessene Haftintensität als wirkliches Mafs der Elektroaffinität angenommen werden kann. Von Abegg und Bodländer ist darauf hingewiesen, dafs die Haftintensität von der Konzentration der entladenen Ionen in der Lösung abhängen wird. Als wahre Haftintensität bezeichnen sie die Entladungsspannung, wenn die Konzentration der entladenen Ionen dieselbe ist, wie die der nicht entladenen Ionen. Es mag sein, dafs nur diese wahre Haftintensität den genauen Wert der Elektroaffinität angiebt. Es scheint aber, dafs die gemessenen Haftintensitäten den wahren Werten mit grofser Annäherung proportional sind und somit als Mafs der Elektroaffinität anzunehmen sind. Dann

aber kann letztere nicht durch die Tendenz zur Ammoniakkomplexbildung gemessen werden.

In einer Arbeit, die noch nicht zum Schlufs gebracht worden ist, haben wir den Einflufs der Salze der Alkalimetalle auf die Verteilung von Ammoniak zwischen Wasser und Chloroform untersucht. Daraus geht hervor, dafs das Anion des Salzes einen wesentlichen Einflufs auf die Änderung der Verteilung ausübt. Wenn man Salze derselben Säure mit verschiedenen Metallen vergleicht, so kommt man auf die Reihe $Li < NH_4 < Na < K$. Bei dem relativ kleinen Einflufs, welcher von den Alkalimetallsalzen ausgeübt wird, mufs man streng unterscheiden zwischen der rein physikalischen Wirkung des gelösten Salzes und der Änderung, welche von einer etwaigen Komplexbildung herrührt. Erstere kann sogar letztere vollständig verdecken. Es wäre vielleicht möglich, die physikalische von der chemischen Wirkung zu trennen, wenn man gewisse von Rothmund[1] und Euler[2] festgestellte Regelmäfsigkeiten zu Hilfe nimmt. Für den Einflufs gelöster Salze auf die Löslichkeit von Wasserstoff, Stickoxydul, Kohlensäure, Äthylacetat und Phenylthiocarbamid in Wasser ergiebt sich, dafs in allen Fällen die Reihe der Salze in Bezug auf die Gröfse des bewirkten Einflusses dieselbe ist. Für die Sulfate und Nitrate der Alkalimetalle zeigt sich, dafs die Stärke des Einflusses der Kationen nach der Reihe NH_4, K, Na steigt. Diese Zahlen könnten vielleicht zur Korrektion der von Gaus erhaltenen Zahlen für die durch die verschiedenen gelösten Salze hervorgebrachte Ammoniak-Tensionsänderung angewendet werden. Unsere Zahlen lassen sich aber so deuten, dafs man bei der Messung dieser Tensionsänderung mit einer vergleichenden Bestimmung der Additionsfähigkeit des Ammoniaks nicht allein zu thun hat. Dafs die von Gaus beobachtete Tensionsvermehrung für äquivalente Lösungen bei Kaliumchlorid gröfser ist wie beim Natriumchlorid, darf nicht ohne weiteres als Beweis einer gröfseren Bindungstendenz des Natriums für Ammoniak, oder einer schwächeren Elektroaffinität dieses Metalls angenommen werden.

Wenn man die Haftintensitäten der Alkalimetalle direkt bestimmen könnte, oder wenn man sie aus der von Bodländer[3] aufgestellten Beziehung zwischen Haftintensität, Ionenlöslichkeit und freier Bildungsenergie eines Elektrolyten berechnen würde, so darf

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 33 (1900), 401.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 31, 360.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 55.

mit ziemlich grofser Sicherheit behauptet werden, dafs die ansteigende Reihe Li, Na, K sich ergeben würde. Aus der grofsen Ähnlichkeit der entsprechenden Kalium- und Ammonium-Verbindungen darf weiter angenommen werden, dafs das Ammonium sehr nahe am Kalium liegen mufs.

Eine solche Reihenfolge liefse sich aus den Ammoniak-Tensionsmessungen, trotzdem für die physikalische Wirkung des Salzes korrigiert wird, schwer entnehmen.

Die von Gaus erhobene Verschiedenheit im Verhalten der Alkalimetallsalze der ein- und zweibasischen Säuren darf nur als scheinbar betrachtet werden. Der Einflufs der zweiwertigen Anionen scheint ja gröfser zu sein wie der der einwertigen, aber der Übergang von der einen Ionenart zur anderen ist ein regelmäfsiger, und nicht derartig, dafs man von einem verschiedenen Verhalten sprechen kann. Bei der Untersuchung über die Natur der ammoniakalischen Lösungen von Kupfer-, Zink-, Kadmium- und Nickelsalzen haben wir uns auf die Cupriverbindungen beschränkt. Ein einzelner Versuch wurde mit Silbernitrat ausgeführt, da aber das Chloroform auf die wässerige Lösung einwirkte, haben wir uns um die Silbersalze nicht weiter bekümmert.

Bodländer[1] hat gezeigt, dafs in der Lösung von Silberchlorid in wässerigem Ammoniak die Verbindung $2AgCl.3NH_3$ existiert. Unter bestimmten Bedingungen scheidet sich dieses von der Lösung in krystallisiertem Zustand aus. Die von Gaus beobachtete Tensionserniedrigung für Lösungen von Silberchlorid und Kupferchlorür können vielleicht verwertet werden, um Schlüsse über die in der Lösung befindlichen Komplexe zu ziehen. Dazu mufs angenommen werden, dafs wir nur mit einer Komplexverbindung zu thun haben; wenn etwa durch den grofsen Überschufs an Ammoniak eine höhere Verbindungsstufe sich vorfindet, wird die Entscheidung über die Natur des Komplexes sehr erschwert. Aus Bodländer's Versuchen mit Silberchlorid scheint bei grofser Ammoniakkonzentration die Bildung von $AgCl.3NH_3$ aus dem $2AgCl.3NH_3$ in sehr kleinem Mafsstabe stattzufinden.

Wenn man nach Formel (2) die Zahl der Moleküle Ammoniak, welche mit einem Molekül Salz verbunden sind, berechnet, so erhält man aus den unten stehenden Gaus'schen Versuchsdaten:

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 9 (1892), 730.

Konzentration des aufgelösten Salzes	Tension der normalen Ammoniaklösung
0.0491 n AgCl	12.06 mm
0.02 n CuCl	13.01 mm

im ersten Fall $x = 2.106$; im zweiten $x = 1.635$.

Da in der Lösung des Kuprosalzes Oxydation im geringen Grade stattgefunden haben mag, so dürfte der Wert von x etwas zu hoch sein. Aus den so berechneten Werten ist die Natur der Komplex-Verbindungen nicht leicht zu ersehen und im Falle von AgCl nicht mit den Resultaten von Bodländer (loc. cit.) in Übereinstimmung zu bringen.

Um eine mögliche Entscheidung darüber zu treffen, ist die Silberchloridlösung nach unserer Arbeitsmethode untersucht worden.

Durch längere Zeit andauerndes Schütteln überschüssigen Silberchlorids mit etwa normaler Ammoniaklösung wurden drei verschiedene AgCl enthaltende Ammoniaklösungen hergestellt. Mit jeder Lösung wurde die an Chloroform abgegebene Menge Ammoniak folgendermaſsen bestimmt. Man brachte in einen im Thermostat bei 20° C. stehenden cylindrischen Scheidetrichter 100 ccm Chloroform und 50 ccm ammoniakalische Silberchloridlösung, nachdem beide Lösungen vorher durch Einsenken in dem Thermostat auf 20° erwärmt worden waren. Die beiden Schichten wurden darauf drei Minuten lang tüchtig durcheinander geschüttelt und im Thermostat noch zehn Minuten stehen gelassen. Dann wurden die zwei Lösungen voneinander getrennt und 70 (bezw. 75) ccm der Chloroformschicht sowie 5 ccm der wässerigen Schicht mit 0.1 normaler Schwefelsäure titriert. Bei der Titration der wässerigen Lösung fällt das Silberchlorid aus; der mit Methylorange als Indikator bestimmte Endpunkt ist aber ganz scharf. Da das Silberchlorid in der wässerigen Lösung vom Chloroform langsam reduziert wird, so ist es nötig, in der eben angedeuteten Weise den Versuch möglichst schnell auszuführen. Daſs durch ein drei Minuten lang andauerndes Schütteln das Gleichgewicht im System hergestellt wird, geht schon aus der Arbeit von Hantzsch und Sebaldt[1] hervor. Folgende Tabelle giebt die Versuchsdaten und die nach Formel (1) berechnete Zahl (x) der mit einem Molekül Silberchlorid verbundenen Moleküle Ammoniak wieder. Die Konzentrationen sind in Grammmolekülen pro Liter angegeben.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 258.

Konzentration des Silberchlorids	Konzentration des Ammoniaks		x
	wässerige Lösung	$CHCl_3$-Lösung	
0.0497	0.9053	0.03171	1.45
0.0549	0.8437	0.02880	1.58
0.0612	0.9515	0.03262	1.53

Aus dem erhaltenen Wert für x mufs der Schlufs gezogen werden, dafs die Formel $2AgCl.3NH_3$ dem in der Lösung befindlichen Komplex zukommt. Dadurch findet die Ansicht von Bodländer in Bezug auf die Natur dieses Komplexes volle Bestätigung, während der aus den Zahlen von Gaus berechnete Wert $x = 2.10$ auf die Unzuverlässigkeit seiner bei den kleinen Salzkonzentrationen erhaltenen Resultate hinweist.

Da bei der Untersuchung der ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür nach derselben Methode die Bildung der durch die blaue Farbe gedeuteten Kupriverbindung nicht vollständig vermieden werden könnte, und da letztere eine gröfsere Ammoniakbindungsfähigkeit besitzt wie das Kuprosalz, haben die Versuchsresultate keine einfache Deutung und lassen sich zur Bestimmung des in der Lösung befindlichen Komplexes nicht benutzen.

The Yorkshire College, Leeds.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. November 1900.

Zur Trennung des Zinks von Nickel (und Kobalt).

Von

F. P. Treadwell.

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs Schwefelwasserstoff aus einer neutralen Lösung eines mineralsauren Zinksalzes das Zink nur unvollständig fällt, weil die sich abspielende Reaktion:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2HCl$$

eine reziproke ist.

Da nun die Löslichkeit des Zinksulfids von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängig ist, so suchte man die Abscheidung des Zinksulfids zu einer praktisch quantitativen zu machen durch Herabminderung der Konzentration der Wasserstoffionen, und zwar durch Anwendung von Zinksalzen schwacher Säuren.

Fügt man zu einer mineralsauren Zinksalzlösung ein Alkaliacetat hinzu, so fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Zink als Zinksulfid aus. Bei der Trennung des Zinks von Nickel (und Kobalt) darf man aber bekanntlich nicht zu viel Alkaliacetat hinzufügen, weil sonst Nickelsulfid mit ausfällt. Daraus geht hervor, dafs eine zu grofse Herabminderung der Wasserstoffionen schädlich ist für die Trennung.

Nach der Smith-Brunner'schen Methode, welche auf diesem Prinzipe fufst, leitet man in die kalte, fast neutrale Lösung der beiden Metallchloride oder Sulfate, Schwefelwasserstoff, bis der Niederschlag von Zinksulfid nicht mehr zunimmt, fügt dann einige wenige Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Alkaliacetat hinzu und setzt das Einleiten des Schwefelwasserstoffs noch eine Zeitlang fort.[1] Bei Zusatz von zu viel Alkaliacetat fällt Nickelsulfid mit aus, fügt man zu wenig hinzu, so bleibt ein Teil des Zinks in

[1] *Dingl. polyt. Journ.* 150, 369 und *Chem. Centralbl.* 1859, 26.

Lösung. Es ist sehr schwer, die richtige Menge des Alkaliacetats zu treffen und hierin liegt die Schwäche der Methode.

Weit besser gelingt die Trennung nach Cl. Zimmermann's[1] Rhodanatmethode. Nach derselben wird die fast neutrale Lösung der Metallchloride mit einem Überschufs von Ammonrhodanat versetzt und die Fällung des Zinksulfids bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff vorgenommen.

Welches Prinzip liegt nun dieser Methode zu Grunde?

Wirkt hier das Ammonrhodanat herabmindernd auf die Konzentration der Wasserstoffionen, oder spielt es lediglich eine aussalzende Rolle?

Da die Rhodanwasserstoffsäure entschieden zu den stärksten Säuren gehört,[2] so kann die Herabminderung der Konzentration der Wasserstoffionen nur eine sehr geringe sein. Vielleicht aber genügt diese sehr geringe Zurückdrängung der Dissoziation der Rhodanwasserstoffsäure, um die quantitative Trennung beider Metalle zu erzielen.

Am wahrscheinlichsten jedoch wirkt das Ammonrhodanat hauptsächlich aussalzend.

Da aber die Trennung bei Gegenwart eines grofsen Überschusses von Ammonrhodanat gelingt, also eines Salzes einer starken Säure, so war anzunehmen, dafs dies ebenso gut bei Gegenwart anderer Salze starker Säuren der Fall sein würde. Diese Annahme hat sich nun durch Versuche, welche G. H. Kramers im Winter 1899 auf meine Veranlassung ausführte bestätigt.

Ausführung: Die Lösung, welche das Zink und Nickel in Form von Sulfat (oder Chlorid) enthält (und zwar soll die Summe der Oxyde ca. $^1/_4$% der Lösung betragen) versetzt man mit 8—10 Tropfen doppelt normaler Salzsäure und etwa 2% Ammonsulfat oder Ammonchlorid (bezogen auf die Gesamtmenge der Flüssigkeit) und leitet bei 50° C. Schwefelwassserstoff bis zur Sättigung ein. Hierauf läfst man das reinweifse Schwefelzink bei mäfsiger Wärme absitzen, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser, welches 2% Ammonsalz und einige Tropfen (1—10) Mineralsäure enthält und bestimmt dann als Sulfid oder Oxyd.

Belege: Zu den Versuchen wurde eine Lösung von reinem Zink- und Nickelsulfat verwendet. Die Zinksulfatlösung enthielt 5.890 g Zink, die Nickelsulfatlösung 5.320 g Nickel im Liter.

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **199**, 3 und ebendaselbst **204**, 226.

[2] Ostwald, *Journ. prakt. Chem.* **32**, 305 und Lehrbuch, Bd II, S. 729.

A. Versuche mit Ammonchlorid.

Versuchs-Nr.	Anzahl ccm $ZnSO_4$	Anzahl ccm $NiSO_4$	ccm Wasser	Tropfen $^2/_1$ HCl	ccm NH_4Cl (1:5)	Gefund. Zn	Berechn. Zn	Gefund. Ni	Berechn. Ni
1	20	20	60	8	5	0.1182	0.1178	0.1074	0.1066
2	60	20	110	8	10	0.3552	0.3534	—	—
3	20	60	100	24	20	0.1190	0.1178	—	—

B. Versuche mit Ammonsulfat.

Versuchs-Nr.	Anzahl ccm $ZnSO_4$	Anzahl ccm $NiSO_4$	ccm Wasser	Tropfen $^2/_1$ HCl	ccm $(NH_4)_2SO_4$ (1:5)	Gefund. Zn	Berechn. Zn	Gefund. Ni	Berechn. Ni
4	20	20	—	5	5	0.1173	0.1178	—	—
5	60	20	—	6	10	0.3536	0.3534	0.1082	0.1066
6	20	60	—	12	10	0.1184	0.1178	—	—
7	20	60	—	12	20	0.1168	0.1178	—	—
8	20	60	60	8	5	0.1184	0.1178	0.1064	0.1066
9	60	20	110	8	10	0.3542	0.3534	—	—
10	20	60	100	24	20	0.1168	0.1178	—	—

Zur Kontrolle wurde nun eine Versuchsreihe nach Cl. Zimmermann's Ammonrhodanatmethode ausgeführt.

C. Versuche mit Ammonrhodanat.

Versuchs-Nr.	Anzahl ccm $ZnSO_4$	Anzahl ccm $NiSO_4$	ccm Wasser	Tropfen $^2/_1$ HCl	ccm NH_4CNS (1:5)	Gefund. Zn	Berechn. Zn	Gefund. Ni	Berechn. Ni
11	20	20	—	3	5	0.1188	0.1178	0.1072	0.1066
12	60	20	—	3	5	0.3353	0.3334	0.1051	0.1066
13	20	60	—	10	10	0.1184	0.1178	0.3206	0.3192
14	20	60	—	15	10	0.1182	0.1187	—	—
15	20	60	—	30	10	0.1089	0.1178	—	—

Wie ersichtlich erhält man ebenso gute Resultate unter Anwendung von Ammonchlorid oder Ammonsulfat als unter Anwendung von Ammonrhodanat.

Quantitative Versuche unter Anwendung von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat zeigten, daſs die Abscheidung des Zinks aus schwach saurer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff ebenfalls quantitativ vor sich geht.

Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1900.

Zur qualitativen Nachweisung des Kobalts nach Vogel.

Von

F. P. Treadwell.

Diese prächtige Methode zur Nachweisung kleiner Spuren von Kobalt wurde schon im Jahre 1879 von Vogel[1] empfohlen, findet aber in den meisten Lehrbüchern über analytische Chemie nicht gebührende Erwähnung. Da sie sich vorzüglich eignet um käufliche Nickelsalze auf Spuren von Kobalt, auch bei Gegenwart von Eisen, zu prüfen, möchte ich sie an dieser Stelle nochmals ins Gedächnis rufen.

Versetzt man eine Kobaltsalzlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ammonrhodanat, so färbt sich die Lösung prächtig blau. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die blaue Färbung und die rote Farbe des Kobaltsalzes tritt zum Vorschein. Versetzt man aber die Lösung mit Amylalkohol[2] (oder ein Gemisch von gleichem Volum Amylalkohol und Äther) und schüttelt, so färbt sich der oben schwimmende Amylalkohol blau. Die Reaktion ist so empfindlich, daſs die Blaufärbung noch deutlich erkennbar ist, wenn die Lösung nur $^{2}/_{100}$ mg Kobalt enthält. Die blaue Lösung zeigt überdies ein charakteristisches Absorptionsspektrum.[3] Nickelsalze bewirken keine Färbung des Amylalkohols. Ist aber Eisen in der Ferriform zugegen, so entsteht das rote $Fe(CNS)_3$, das ebenfalls vom Amylakohol mit roter Farbe aufgenommen wird, wodurch die blaue Kobaltfärbung undeutlich, ja unter Umständen nicht mehr erkannt werden kann. Versetzt man aber die Lösung mit etwas Sodalösung

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12, 2314.

[2] T. T. Morrell zeigte zuerst, daſs Kobaltsalze mit Ammonrhodanat eine Blaufärbung geben, die auf Zusatz von Wasser verschwindet, aber auf Zusatz von Alkohol wieder hergestellt wird. *Zeitschr. anal. Chem.* 16, 251 u. *Pharm. Centralhalle* 17, 394.

[3] Wolff, *Zeitschr. anal. Chem.* 18, 38.

und schüttelt, so wird das $Fe(CNS)_3$ unter Abscheidung von Ferrihydroxyd zersetzt, während die blaue Kobaltverbindung nicht zersetzt wird.

Zur Prüfung eines Nickelsalzes auf Kobalt, versetzt man die Lösung einer gröfseren Menge desselben mit konz. Ammonrhodanatlösung und schüttelt mit einigen Kubikcentimetern Amylalkohol aus. Ist die oben schwimmende Amylalkoholschicht farblos, so enthält das Nickelsalz weder Eisen noch Kobalt; ist die Schicht rot oder rötlich, so ist Eisen vorhanden. In diesem Fall fügt man einige Tropfen Sodalösung hinzu und schüttelt wieder; bei Anwesenheit von Kobalt wird die Amylalkoholschicht jetzt deutlich blau sein.

Es lag mir daran, zu untersuchen welche Verbindung die blaue Färbung bedinge. Ich beauftragte zu diesem Behufe Herrn E. Vogt im Oktober 1899, das Salz womöglich darzustellen und zu analysieren.

Durch Verdunsten der blauen amylalkoholischen Lösung, schieden sich schöne blaue Nadeln aus, welche durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Aceton gereinigt wurden. Die erhaltenen stark doppelt brechenden Nadeln wurden über Chlorcalcium getrocknet und analysiert.

Vogt fand:

	Berechnet für $[Co(CNS)_4](NH_4)_2$
Co = 18.18 %	Co = 18.01 %
S = 39.61 „	S = 39.15 „
NH_4 = 10.35 „	NH_4 = 10.42 „

An feuchter Luft zersetzt sich das Salz rasch, indem es in rotes $Co(CNS)_2$ und NH_4CNS übergeht; es läfst sich daher nicht aus Wasser umkrystallisieren.

Auch das Kaliumsalz stellte Vogt dar, durch Versetzen von Kobaltsulfat mit Rhodankalium und Ausschütteln der Lösung mit Amylalkohol. Durch Verdunsten der Amylalkohollösung schied sich das Salz in blauen Krusten ab. Diese wurden in Aceton gelöst und aus der Lösuug durch Fällung mit Chloroform gefällt. Das so erhaltene Salz stellt blaue Blättchen dar von etwas weniger intensiver Farbe als das Ammonsalz. Durch Wasser wird es sofort unter Rotfärbung zersetzt.

Vogt's Analyse ergab:

	Berechnet für $[Co(CNS)_4]K_2$
Co = 15.66 %	Co = 15.98 %
S = 35.13 „	S = 34.71 „
K = 20.55 „	K = 21.14 „

Diese Salze entsprechen also vollkommen dem BLOMSTRAND'schen Salz $[Co(CNO)_4]K_2$,[1] das auch im wasserfreien Zustande krystallisiert.

Seit der Ausführung dieser Versuche haben A. ROSENHEIM und R. COHEN[2] sich ebenfalls mit der Untersuchung der komplexen Rhodanide beschäftigt und es gelang ihnen, sowohl das Ammonium- als auch das Kaliumkobaltrhodanid durch Umkrystallisieren aus Alkohol im wasserhaltigen Zustand zu erhalten. Dies ist um so bemerkenswerter, da sich die wasserfreien Salze an feuchter Luft sehr rasch unter Rotfärbung zersetzen.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **3**, 206.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1111.

Zürich, Analytisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1900.

Über die volumetrische Bestimmung des Kupfers als Oxalat und über eine Methode zur Trennung des Kupfers von Cadmium, Arsen, Zinn und Zink.

Von

CHARLES A. PETERS.[1]

Es ist eine bekannte Thatsache, dafs Kupferoxalat in Wasser unlöslich ist und durch mäfsige Mengen verdünnter Salpetersäure kaum angegriffen wird.[2] Auf dieses Verhalten hat neuerdings BOURNEMANN[3] ein Verfahren zur Trennung des Kupfers von Cadmium basiert, welches darin besteht, dafs das Kupfer in Gegenwart von Salpetersäure als Oxalat gefällt und dann heifs abfiltriert wird, worauf man dieses glüht und dann nach irgend einer der bekannten gravimetrischen Methoden bestimmt. Für eine Bestimmung wurden 6—10 g Kupfer als Oxyd verwendet; die Fehler waren beträchtlich und BORNEMANN selbst empfahl sein Verfahren nicht als genaue analytische Methode. — CLASSEN[4] beschreibt ein Verfahren zur Trennung von Metallen als Oxalate, das darin besteht, dafs zu der Metallsalzlösung eine verdünnte Lösung von Kaliumoxalat (1 : 6) sowie 80% des Gesamtvolumens an konz. Essigsäure hinzugefügt werden. Speziell für Kupfersalze stellte CLASSEN fest, dafs Fällung nur in verdünnter Lösung und dann nicht vollständig stattfindet.

Nach den Erfahrungen des Verfassers ist die Ausfällung des Kupferoxalats aus Lösungen, die wenigstens 0.0128 Kupfer als Oxyd enthalten und aufserdem mit Oxalsäure gesättigt sind, praktisch vollständig. — Unter diesen Versuchsbedingungen zeigt das Filtrat keine Blaufärbung mit Ammoniak, wenn man durch die Flüssig-

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] STORER, Dictionary of Chemical Solubilities, p. 463.

[3] *Chem. Ztg.* **23**, 565.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10** b, 1316.

keitssäule in einem Reagenzglase hindurch sieht, und man erhält nur eine schwache Braunfärbung, wenn man das neutralisierte Filtrat mit einer essigsauren Lösung von Kaliumferrocyanid behandelt. — In der vorliegenden Arbeit soll nachgewiesen werden, daſs es möglich ist, mäſsige Kupfermengen quantitativ als Oxalat durch Oxalsäure zu fällen, und sodann durch Titration mit Kaliumpermanganat zu bestimmen; ferner soll gezeigt werden, daſs man Kupfer in nicht zu groſser Quantität von anderen Metallen trennen kann durch Zusatz von überschüssiger Oxalsäure zu der freie Salpetersäure enthaltenden Lösung.

Bevor die Versuche zur quantitativen Abscheidung des Kupfers aus einer Lösung durch Zusatz von Oxalsäure in Angriff genommen wurden, stellte ich einige Versuche qualitativer Art an über die Fällung wechselnder Mengen Kupfersulfat durch Zusatz von Oxalsäure in verschiedenen Quantitäten und bei wechselnder Verdünnung. Bei allen Versuchen blieben die Gemische 16—20 Stunden stehen; sie wurden 2—4 mal durch vier zusammengefaltete Filter filtriert und die Filtrate wurden mit Ammoniak und Kaliumferrocyanid geprüft. Falls das Filtrat mit Ammoniak nicht Blaufärbung zeigte und mit Ferrocyanid nur einen geringen Niederschlag gab, wurde die Fällung für praktisch vollständig angesehen und die vorhandenen Versuchsbedingungen wurden bei der Prüfung der quantitativen Methode berücksichtigt. In der folgenden Tabelle sind die Versuche über die Fällung von Kupfersulfat mit 0.5 g, 1.0 g und 2 g Oxalsäure in 50 ccm Lösung zusammengestellt.

(Siehe Tabelle, S. 113.)

Aus dem Vergleich der rechten und linken Hälfte der nebenstehenden Tabelle erkennt man deutlich, daſs es möglich ist, durch Zusatz von krystallisierter Oxalsäure etwas kleinere Kupfermengen vollständig auszufällen als durch Anwendung der gleichen Menge bereits gelöster Oxalsäure. Wenn man beispielsweise zu 50 ccm der Lösung Oxalsäurelösung hinzufügt, so werden Kupfermengen von etwa 0.040—0.050 g nicht mehr vollständig gefällt, während unter sonst gleichen Bedingungen bei Zusatz von Oxalsäure in krystallisierter Form noch Quantitäten bis hinunter zu 0.030 g praktisch vollständig ausgefällt werden.

Zur vollständigen Ausfällung dieser Minimalmenge Kupfer (es wurden 0.031 g Kupferoxyd als Sulfat angewandt) in 16—20 Stunden

Tabelle I.

	CuO; angew. als $CuSO_4$ g	Zusatz von Oxalsänre in Lösung		Zusatz von krystallisierter Oxalsäure	
		Das Filtrat gab bei der Prüfung mit			
		NH_4OH	$K_4Fe(CN)_6$	NH_4OH	$K_4Fe(CN)_6$
Angew. 2.0 g Oxalsäure	0.018	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
	0.031	Spuren von Blaufärbung	reichlichen Niederschlag	Spuren von Blaufärbung	deutlichen Niederschlag
	0.051	—	deutlichen Niederschlag	—	deutlichen Niederschlag
	0.064	—	Spuren von Niederschlag	—	Spuren von Niederschlag
Angew. 1.0 g Oxalsäure	0.018	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
	0.031	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag	Spuren von Blaufärbung	deutlichen Niederschlag
	0.051	Spuren von Blaufärbung	reichlichen Niederschlag	—	deutlichen Niederschlag
	0.064	—	deutlichen Niederschlag	—	deutlichen Niederschlag
	0.094	—	Spuren von Niederschlag	—	Spuren von Niederschlag
	0.018	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
	0.031	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag	Spuren von Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
	0.051	Spuren von Blaufärbung	reichlichen Niederschlag	—	deutlichen Niederschlag
	0.064	—	deutlichen Niederschlag	—	Spuren von Niederschlag
	0.094	—	Spuren von Niederschlag	—	Spuren von Niederschlag

scheinen — wie aus der folgenden Tabelle II A hervorgeht — ungefähr 3.5 g Oxalsäure in 50 ccm Lösung erforderlich zu sein. Steigert man die Oxalsäuremenge auf 5 g in demselben Volumen, stellt man also eine gesättigte Lösung her, so wird die Minimalmenge Kupfer, die vollständig fällbar ist, auf 0.0128 g herabgedrückt, nicht jedoch auf die Hälfte dieses Betrages.

Aus den Versuchen der Tabelle II B geht hervor, dafs das Volumen der Lösung, in dem die Fällung stattfindet, die Vollständig-

Tabelle II.

A

CuO: angew. als $CuSO_4$ g	Angew. Oxalsäure (in Lösung) g	Vol. bei der Fällung ccm	Das Filtrat gab bei der Fällung mit NH_4OH	Das Filtrat gab bei der Fällung mit $K_4Fe(CN)_6$
0.031	0.5	50	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
0.031	1.0	50	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
0.031	2.0	50	Spuren von Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
0.031	3.0	50	schwache Sp. v. Blaufärbg.	reichlichen Niederschlag
0.031	3.5	50	—	deutlichen Niederschlag
0.0128	5.0	50	keine Blaufärbung	Spuren von Niederschlag
0.0064	5.0	50	Blaufärbung	reichlichen Niederschlag

B

CuO: angew. als $CuSO_4$ g	Angew. Oxalsäure (in Lösung) g	Vol. bei der Fällung ccm	NH_4OH	$K_4Fe(CN)_6$
0.064	0.5	20	schwache Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
0.064	0.5	15	schwache Blaufärbung	reichlichen Niederschlag
0.064	0.5	10	schwache Blaufärbung	schwachen Niederschlag
0.064	0.5	5	—	Spuren von Niederschlag
0.0003	0.5	5 [1]	—	—
0.0003	0.1	1 [2]	—	—

keit der Ausfällung des Kupferoxalats beeinflufst. So werden 0.0064 g Kupferoxyd (als Sulfat angewendet) durch 0.5 g Oxalsäure in 5 ccm Flüssigkeit noch vollständig gefällt. Der aus 0.0003 g Oxyd entstehende Niederschlag löst sich in 5 ccm Flüssigkeit, bleibt aber sichtbar in 1 ccm.

Als Resultat der vorstehenden Versuche kann man aussprechen, dafs für die quantitative Fällung des Kupfers das Vorhandensein einer gewissen Minimalmenge notwendig ist, deren Gröfse mit den

[1] Der Niederschlag wurde wieder gelöst.

[2] Der Niederschlag blieb.

Versuchsbedingungen variiert. So werden bei einer Verdünnung von 50 ccm durch eine gesättigte Oxalsäurelösung die Kupfersulfatmengen praktisch vollständig niedergeschlagen, die mehr Kupferoxyd enthalten als 0.0128 g. 2.0 g Oxalsäure fällen aus dem gleichen Volumen der Lösung 0.03 g Kupferoxyd und 1.0 g oder 0.5 g Oxalsäure reichen hin, um 0.064 g Oxyd niederzuschlagen.

Bei der quantitativen Abscheidung des Kupfers als Oxalat war das benutzte Verfahren im allgemeinen das folgende: Das in 50 ccm Wasser gelöste Kupfersulfat wurde durch Zusatz trockener Oxalsäure zur heifsen Lösung niedergeschlagen, worauf man die Fällung über Nacht stehen liefs, sodann über Asbest filtrierte und 2 — 3 mal mit kleinen Mengen kalten Wassers auswusch. Der Niederschlag wurde aus dem Tiegel in das Becherglas zurückgebracht, in dem die Fällung vorgenommen war, und mit 5—10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) und der hinreichenden Wassermenge übergossen.

Nach dem Erhitzen der Lösung bis zum Sieden titrierte man die Oxalsäure mit Permanganat, wobei das Kupferoxalat in dem Mafse in Lösung ging, wie die Oxalsäure zerstört wurde. — Man kann auch den Niederschlag in 10 ccm starker Salzsäure lösen,[1] 0.5 g Manganochlorid hinzufügen und bei 30—40° titrieren. Die Versuche 4 und 5 wurden in dieser Weise ausgeführt. In der folgenden Tabelle III A sind die Resultate der quantitativen Abscheidung des Kupfers als Oxalat aufgeführt.

Tabelle III.

Nr.	CuO; angew. als $CuSO_4$ g	Angew. Oxalsäure g	Vol. bei der Fällung ccm	CuO gefunden g	Fehler g
			A		
1	0.0372	0.15	100	0.0286	−0.0086
2	0.1860	0.50	125	0 1831	−0.0029
3	0.0398	0.50	50	0.0376	−0.0022
4	0.1860	1.0	150	0.1834	−0.0026
5	0.1860	0.5	50	0.1864	+0.0004
6	0.1860	0.5	50	0.1866	+0.0006
7	0.1860	0.5	50	0.1866	+0.0006
8	0.1860	1.0	50	0.1866	+0.0006
9	0.0898	1.0	50	0.0891	−0.0007

[1] Gooch und Peters, *Am. Journ. Sc.* (*Sill.*) 7 (1899), 461.

Auf diese Weise wurden bei den Versuchen 1—4 zu niedrige Werte des gefällten Oxalats gefunden bei verschiedenen Verdünnungsgraden und bei verschiedenen Mengen des Fällungsmittels, Werte, die in Übereinstimmung sind mit den vorher aufgeführten Resultaten. Die Ergebnisse der Versuche 5—9, bei denen 0.5—1.0 g Oxalsäure bei einem Gesamtvolumen von 50 ccm zur Verwendung gelangten, zeigen, dafs unter den angegebenen Versuchsbedingungen die Fällung im wesentlichen quantitativ verläuft.

Um die Löslichkeitsverhältnisse des Kupferoxalats in Salpetersäure kennen zu lernen, wurden die Versuche der Tabelle III B angestellt.

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	CuO; angew. als $CuSO_4$ g	Angew. Oxalsäure g	HNO_3 sp. Gew. = 1.40 ccm	Vol. bei der Fällung ccm	Gefunden CuO g	Fehler g
			B.			
10	0.1860	0.5	5.0	55	0.1859	−0.0001
11	0.1860	0.5	5.0	55	0.1860	±0.0000
12	0.1990	2.0	5 0	55	0.1989	−0.0001
13	0.1990	3.0	5.0	55	0.1990	±0.0000
14	0.1990	2.0	10.0	60	0.1971	−0.0019
15	0.1990	3.0	10.0	60	0.1987	−0.0003
16	0.1990	3.0	10.0	60	0.1985	−0.0005
17	0.1990	5.0	12.0	130	0.1977	−0.0013
18	0.1990	5.0	12.0	130	0.1975	−0.0015
19	0.1990	5.0	25.0	130	0.1837	−0.0153
20	0.1990	5.0	25.0	130	0.1831	−0.0159
21	0.1990	5.0	5.0	130	0.1983	−0.0007
22	0.1990	5 0	5.0	130	0.1988	−0 0002
			C.			
23	0.1990	2.5	5.0[1]	65	0.1971	−0.0029
24	0.1990	2.0	5.0	65	0.1981	−0.0019

Bei den Versuchen 10—13 ergab sich, dafs Oxalsäuremengen von 0.5—3.0 g hinreichen, um in Gegenwart von 5 ccm starker Salpetersäure das Kupfer vollständig auszufällen. Bei Versuch 14 reichten 2.0 g Oxalsäure nicht zur Ausfällung des gesamten Kupfers in Gegenwart von 10 ccm Salpetersäure hin; das Kupfer wird jedoch

[1] Aufser der Salpetersäure waren noch ca. 9 g Ammonnitrat vorhanden.

vollständig gefällt — wie aus den Versuchen 15 und 16 hervorgeht bei Zusatz gröfserer Oxalsäuremengen. In den Versuchen 17 und 18, bei denen eine gröfsere Menge Wasser und eine absolut gröfsere — prozentisch aber ungefähr gleiche — Salpetersäuremenge als bei 10—13 angewandt wurde, ergab sich ein kleiner Verlust an Kupfer; die Resultate werden aber wieder normal — wie die Versuche 21 und 22 zeigen —, wenn in dem gröfseren Totalvolumen nur 5 ccm Salpetersäure vorhanden sind. Die Versuche 19 und 20 zeigen die Zunahme der Verluste mit der zunehmenden Menge Salpetersäure. Aus diesen Thatsachen geht hervor, dafs es am zweckmäfsigsten ist, die absolute Menge der Salpetersäure in der Lösung auf 5 ccm zu beschränken.

Die folgende Bemerkung ist zu beachten: Obgleich ein halbes Gramm Oxalsäure für die vollständige Ausfällung des Kupfers in Gegenwart von 5 ccm starker Salpetersäure hinreicht, so kann man doch soviel Oxalsäure zufügen, dafs die Lösung damit gesättigt ist. Eine gröfsere Menge ist jedoch nachteilig wegen der grofsen Wassermenge, die zum Auswaschen des Oxalats erforderlich wird. Ungefähr 2.0 g Oxalsäure für 50 ccm Wasser sind eine geeignete Quantität.

Bei den Versuchen 23 und 24 wurden 5 ccm Salpetersäure mit Ammoniak neutralisiert vor dem Zusatz von 5 ccm starker Salpetersäure im Überschufs. Die Resultate lassen die Löslichkeit des Kupferoxalats in Ammonnitrat erkennen, sodafs also ein solches Verfahren hier unzulässig ist.

Einige Versuche wurden gemacht, um festzustellen, wie lange Zeit für die vollständige Fällung in Gegenwart oder in Abwesenheit von Salpetersäure notwendig wäre. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

(Siehe Tabelle S. 118.)

Die Resultate unter D zeigen, dafs eine kupferhaltige Lösung, heifs mit Oxalsäure gefällt, ohne grofsen Verlust entweder sogleich heifs oder auch nach dem Abkühlen filtriert werden kann. Prüfung der Filtrate mit Kaliumferrocyanid bestätigen dieses Resultat. Bei Gegenwart von Salpetersäure dagegen mufs das Gemisch einige Zeit nach dem Zusatz des Fällungsmittels stehen bleiben. Aus den Zahlen der Abteilung E erkennt man die schrittweise Abnahme des negativen Fehlers mit der zunehmenden Zeitdauer bis zum Filtrieren; die Fällung ist praktisch vollständig, wenn die Flüssigkeit über Nacht steht.

Tabelle III (Fortsetzung).

Nummer	CuO; angew. als $CuSO_4$ g	Angew. Oxalsäure g	HNO_3 spez. Gew. = 1.40 ccm	Vol. bei der Fällung ccm	Gefunden CuO g	Fehler g	Details über die Filtration
					D		
23	0.1990	2.0	—	50	0.1984	−0.0006	Sogleich heifs filtriert
24	0.2030	2.0	—	50	0.2025	−0.0005	„ „ „
25	0.1990	1.0	—	50	0.1990	±0.0000	Nach d. Abkühlen filtriert; stand 15 Min.
26	0.1990	1.0	—	50	0.1987	−0.0003	Nach d. Abkühlen filtriert; stand 15 Min.
					E		
27	0.1990	2.0	5.0	55	0.1943	−0.0047	Nach d. Abkühlen filtriert; stand 15 Min.
28	0.1990	2.0	5.0	55	0.1969	−0.0021	Stand $2^1/_2$ Stunden
29	0.1990	2.0	5.0	55	0.1973	−0.0017	„ 6 „
30	0.1990	2.0	5.0	55	0.1989	−0.0001	„ 16 „

Trennung des Kupfers vom Cadmium.

Bornemann[1] hat für eine rohe Trennung des Kupfers vom Cadmium Salpetersäure verwendet. Diese Methode wurde auch für eine quantitative Abscheidung in Gegenwart von 6—10 % starker Salpetersäure versucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle unter F aufgeführt. Bei den Versuchen 33—35 blieb die Flüssigkeit 6 Stunden bis zur Filtration stehen; bei 36 und 37 stand sie über Nacht. Kupfer kann auf diese Weise von mehr als seiner doppelten Menge Cadmium getrennt werden und die erhaltenen Resultate sind genau.

Trennung des Kupfers von Arsen (in beiden Oxydationsstufen).

Für die Versuche zur Trennung des Kupfers von arseniger Säure wurde Arsentrioxyd in Natriumkarbonat gelöst; zur Trennung von Arsensäure wurde primäres Natriumarsenat benutzt. Die unter G und H der Tabelle angeführten Resultate sind genau. Bei den Versuchen 38—40, 44 und 45 wurde keine Salpetersäure zugesetzt. Für die Trennung des Kupfers vom Arsen ist zwar die Gegenwart von Salpetersäure nicht notwendig; aber bei Abwesenheit der Säure wird die Filtration unzulässig langsam. Die Gegenwart der Sal-

[1] l. c.

petersäure bewirkt, dafs der Niederschlag mit gröberem Korn ausfällt, sodafs er sich gut filtrieren und schnell auswaschen läfst.

Trennung des Kupfers von Zinn (in beiden Oxydationsstufen).

Zur Trennung des Kupfers von Zinn wurde eine Lösung von Stannochlorid (20 ccm enthielten — elektrolytisch bestimmt — 0.3746 g) benutzt, die hinreichend freie Salzsäure enthielt, um die Abscheidung basischer Salze zu verhindern. Die verwendete Lösung von Stannichlorid enthielt 1.0 g metallisches Zinn in 10 ccm; sie wurde ohne Zusatz von Salzsäure verwendet. — Die Resultate der Versuche sind unter I und K der Tabelle zusammengestellt. Es ergiebt sich aus denselben, dafs Kupfer zwar von kleinen Mengen Zinn in Form von Stannochlorid getrennt werden kann, dafs aber die vorhandene Zinnmenge eine obere Grenze nicht überschreiten darf. $^1/_{10}$ g metallisches Zinn ist das Maximum, das bei 0.15 g Kupferoxyd — als Sulfat — vorhanden sein darf, ohne dafs ein deutlicher Fehler auftritt. Praktisch dasselbe gilt für die Trennung des Kupfers von Zinn als Stannichlorid. Versuch 57 zeigt einen gröfseren Verlust an Kupfer, was auf das Fehlen der Salpetersäure zurückzuführen ist.

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	CuO; angew. als $CuSO_4$ g	Element, von dem d. Cu getrennt wurde g	Oxalsäure g	HNO_3 sp. Gew. = 1.40 ccm	Volumen bei der Fällung ccm	CuO gefund. g	Fehler g
		CdO; angew. als $CdSO_4$		F			
33	0.1990	0.10	2.0	5.0	60	0.1983	−0.0007
34	0.1990	0.20	2.0	5.0	65	0.1987	−0.0003
35	0.1990	0.30	2.0	5 0	70	0.1987	−0.0003
36	0.1990	0.40	2 0	5.0	75	0.1994	+0.0004
37	0.1990	0.50	2.0	5.0	80	0.1996	+0.0006
		As_2O_3; angew. als Na_3AsO_3		G			
38	0.1990	0.10	2.0	—	55	0.1991	+0.0001
39	0.1990	0.20	2.0	—	60	0.1987	−0.0003
40	0.1990	0.50	2.0	—	75	0.1986	−0.0004
41	0.1990	0.10	2.0	5.0	60	0.1994	+0.0004
42	0.1990	0.20	2.0	5.0	75	0.1992	+0.0002
43	0.1990	0.60	2.0	5.0	85	0.1995	+0.0005

Tabelle III (Fortsetzung).

Nr.	CuO; angew. als $CuSO_4$ g	Element, von dem d. Cu getrennt wurde g	Oxalsäure g	HNO_3 sp. Gew. = 1.40 ccm	Volumen bei der Fällung ccm	CuO gefund. g	Fehler g
		As_2O_5; angew. als H_2KAsO_4		H			
44	0.1990	0.10	2.0	—	60	0.1985	−0.0005
45	0.1990	0.20	2.0	—	70	0.1990	±0.0000
46	0.1990	0.10	2.0	5.0	65	0.1990	±0.0000
47	0.1990	0.20	2.0	5.0	75	0.1992	+0.0002
48	0.1990	0.30	2.0	5.0	85	0.1985	−0.0005
49	0.2030	0.30	3.0	5.0	85	0.2026	−0.0004
		Sn; angew. als $SnCl_2$ + HCl		I			
50	0.1590	0.0468	2.0	5.0	55	0.1581	−0.0009
51	0.1590	0.0936	2.0	5.0	60	0.1603	+0.0013
51a	0.1590	0.0936	2.0	5.0	60	0.1591	+0.0001
52	0.1590	0.0936	2.0	5.0	60	0.1594	+0.0004
53	0.1590	0.1873	2.0	5.0	65	0.1603	+0.0013
54	0.1590	0.2809	2.0	5.0	70	0.1914	+0.0324
55	0.1590	0.2809	3.0	5.0	75	0.1988	+0.0398
		Sn; angew. als $SnCl_4$		K			
56	0.1590	0.10	2.0	5.0	55	0.1581	−0.0009
57	0.1590	0.10	2.0	—	55	0.1565	−0.0025
58	0.1590	0.20	2.0	5.0	55	0.1577	−0.0013
59	0.1590	0.50	2.0	5.0	60	0.1562	−0.0028
		Fe_2O_3; angew. als $Fe(NO_3)_3$		L			
60	0.1990	0.136	2.0	5.0	60	0.1987	−0.0003
61	0.1990	0.272	2.0	5.0	60	0.1983	−0.0007
62	0.1990	0.364	2.0	5.0	60	0.1988	−0.0002
63	0.1990	0.544	2.0	5.0	65	0.1971	−0.0019
64	0.1990	0.272	2.0	—	60	0.1995	+0.0005
65	0.1990	0.544	2.0	2.0	60	0.1998	+0.0008
66	0.1990	0.218	2.0	2.0	65	0.1999	+0.0009
		ZnO; angew. als $ZnSO_4$		M			
67	0.1990	0.028	2.0	5.0	60	0.2007	+0.0017
68	0.1990	0.057	2.0	5.0	65	0.2008	+0.0018
69	0.1990	0.057	2.0	5.0	65	0.2008	+0.0018
70	0.1990	0.085	2.0	5.0	70	0.2035	+0.0045

Trennung des Kupfers vom Eisen.

Für die Trennung des Kupfers vom Eisen wurde eine Lösung von Ferrinitrat verwendet. Die Resultate fielen zu niedrig aus, als eine Lösung von Ferro- oder Ferrisulfat verwendet wurde. Die Ergebnisse der Versuche sind in der Abteilung L der Tabelle enthalten; sie zeigen, dafs 0.20 g CuO als Sulfat getrennt werden können von 0.2—0.3 g Eisenoxyd als Nitrat. Bei dem Versuch 64 wurde auch ein gutes Resultat erhalten, als keine weitere Salpetersäure als die an das Eisen gebundene vorhanden war. Ein Vergleich der Versuche 63 und 65 zeigt, dafs es am zweckmäfsigsten ist, gröfsere Mengen von Salpetersäure zu vermeiden, wenn die vorhandenen Quantitäten Eisen einigermafsen grofs sind.

Für die praktische Anwendung der Trennung des Eisens vom Kupfer wurde Chalkopyrit benutzt. Dieses Mineral (0.5 g) wurde fein gepulvert, sodann 2—3 Stunden in einem Porzellantiegel geröstet, bis aller Schwefel verjagt war, in ein Becherglas gespült und mit 5 ccm starker Salpetersäure versetzt. Das bedeckte Becherglas wurde nun solange erhitzt, bis die Flüssigkeit fast eingetrocknet war. Der Rückstand wurde mit etwas verdünnter Salpetersäure aufgenommen und die Lösung filtriert. Nach dem Auswaschen des Filters mit salpetersäurehaltigem Wasser wurde das Filtrat — etwa 50 ccm — mit 2.0 g Oxalsäure gefällt und der Niederschlag nach 16—20 stündigem Stehen in der vorher beschriebenen Weise weiter behandelt. Das Auswaschen mit salpetersäurehaltigem Wasser ist wichtig, weil das fein verteilte Eisenoxyd, das ungelöst zurückbleibt, durch das Filter hindurchgeht, wenn es mit Wasser allein ausgewaschen wird, was nicht der Fall ist, wenn das Wasser angesäuert ist. Die Resultate zweier Versuche sind die folgenden.

Angewandtes Chalkopyrit	Kupfer gefunden (der Elektrolyse)	Kupfer gef. nach der Oxalatmethode	Differenz
0.5000 g	31.00 %	30.92 %	−0.08 %
1.0000 „	31.00 „	31.25 „	+0.25 „

Trennung des Kupfers von Zink.

Die Trennung des Kupfers von Zink konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, weil das Zink grofse Neigung hat, zusammen mit dem Kupfer als Oxalat auszufällen. Einige Versuche sind unter M der Tabelle zusammengestellt.

Auch die Versuche zur Trennung des Kupfers von Wismut und von Antimon verliefen ohne Ergebnis.

Die erhaltenen Resultate lassen sich folgendermafsen zusammenfassen:

Beträgt die in 50 ccm einer Lösung als Sulfat vorhandene Quantität Kupfer mehr als die 0.0128 g CuO äquivalente Menge, so kann sie durch Zusatz von hinreichenden Mengen Oxalsäure — sogar in Gegenwart mäfsiger Quantitäten von Salpetersäure — vollständig als Oxalat ausgefällt werden.

Kupfer kann von Cadmium, Arsen, Eisen und kleinen Mengen Zinn getrennt werden, indem man es durch Oxalsäure aus einer Lösung ausfällt, die auf 50.0 ccm 5 ccm starke Salpetersäure enthält. Da die Vollständigkeit der Fällung abhängig ist von dem Vorhandensein einer gewissen minimalen Kupfermenge, so kann diese Methode nicht angewendet werden, wenn das vorhandene Kupfer in 50 ccm weniger beträgt als die 0.0128 g CuO äquivalente Menge.

Der Verfasser erlaubt sich, Herrn Professor F. A. Gooch für seine Ratschläge bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit seinen Dank auszusprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Oktober 1900.

Bestimmung des Eisenoxyduls in Silikaten und Gesteinen; Einflufs des Pyrits.

Von

Prof. Dr. L. L. de Koninck.

In einer, in der letzten Lieferung dieser Zeitschrift, S. 326, unter dem Titel: Der relative Wert der Mitscherlich'chen und der Fluorwasserstoffsäure-Methode zur Bestimmung von zweiwertigen Eisen, erschienenen Arbeit, haben Hillebrand und Stokes die Differenzen der durch diese zwei Methoden erhaltenen Resultate, der Wirkung der anwesenden Sulfide, besonders des Pyrits, wohl mit Recht zugeschrieben.

In ihren Versuchen haben die Verfasser bewiesen, dafs das letztere Mineral, in einem zugeschmolzenen Rohr, mit Eisenalaun und Schwefelsäure 6 Stunden auf 175° bis 195° C. erhitzt, teilweise unter Bildung von Ferrosalzen gelöst wird.

Es sei mir erlaubt zu konstatieren, dafs ich schon 1883 die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diesen Punkt gelenkt habe in einer Notiz, welche in den, von der Chemikerwelt zwar wenig gelesenen „Annales de la Société géologique de Belgique" Bd. 10, S. 51, Sitzung vom 18. Februar, erschien. Diese Notiz ist betitelt: Influence de la pyrite sur le dosage des composés ferreux dans les silicates.

Ich habe fein gepulverten, reinen Pyrit einige Stunden auf 170°, in zugeschmolzenen Röhren, einerseits mit Eisenalaun und verdünnter Schwefelsäure und andererseits mit Ferrichlorid und Salzsäure erhitzt. Bei beiden Versuchen wurde der Pyrit nicht vollständig gelöst; ich konnte aber die Anwesenheit einer ansehnlichen Quantität von Ferrosalzen feststellen. Ich habe nicht als nötig erachtet, deren Menge quantitativ zu bestimmen.

Einwirkung von Licht auf Stickstoffjodid, von F. D. Chattaway und K. J. P. Orton. (*Amer. Chem. Journ.* **24**, 159—167.)

Über das Krypton, von A. Ladenburg und C. Krügel. (*Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berl.* **1900**, 727—728.)

Über die niederen Oxyde des Phosphors, von Besson. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **23**, 582—585.)

Über die Phosphoreszenz des Phosphorpentoxyds, von H. Ebert und B. Hoffmann. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 80—86.)

Einwirkung von Wasserstoff auf die Sulfide des Arsens, von H. Pélabon. (*Compt. rend.* **131**, 416—419.)

Es wurde das Gleichgewicht

$$2H_2 + As_2S_3 \rightleftarrows 2H_2S + As_2 \ (?)$$

bei 610° studiert. *F. W. Küster.*

Über die Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid, von R. F. Weinland. (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1899**, 657—659.)

Dissoziation des Antimonpentachlorides, von Marcel Nothomb. (*Bull. Acad. royal Belgique* **1900**, 551—558.)

Über Graphit, von L. Staudenmaier. (*Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1899**, II, 186—188.)

Verfasser hält es für möglich, dafs bei zunehmender Temperatur ein kontinuierlicher Übergang von den Kohlen zum Graphit stattfinden könne. *F. W. Küster.*

Einwirkung von Meerwasser auf die Puzzolanmörtel; — Über die Konstitution der hydraulischen Cemente; — Die künstlichen Puzzolane, von O. Rebuffat. (*Gazz. chim.* **30**, II, 157—164; 177 bis 182; 182—190.)

Die Amalgame von Kalium und Natrium, von Guntz und Férée. (*Compt. rend.* **131**, 182—184.)

Untersuchungen über die Einwirkung von Natriumammonium und Kaliumammonium auf einige Metalloïde. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 5—87.)

Zersetzung des Hydroxyamidosulfats durch Kupfersulfat, von E. Divers und T. Haga. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 147—148.)

Über die Löslichkeit von Tricalciumphosphat im Bodenwasser bei Gegenwart von Kohlensäure, von Th. Schloesing. (*Compt. rend.* **131**, 149—153.)

Die Resultate der Untersuchung erscheinen als selbstverständlich, wenn man auf das Problem die Sätze der Löslichkeitsbeeinflussung von Elektrolyten mit gemeinsamem Ion und von der Zurückdrängung der Ionisation durch gleichnamige Ionen anwendet. *F. W. Küster.*

Phosphorsäure in Gegenwart gesättigter Lösungen von Calciumdicarbonat, von TH. SCHLOESSING. (*Compt. rend.* **131**, 211—215.)

Künstliches, radioaktives Baryum, von A. DEBIERNE. (*Compt. rend.* **131**, 333—335.)

Atomgewicht von radiumhaltigem Baryum, von Frau CURIE. (*Compt. rend.* **131**, 382—384.)

Das noch etwas Chlorbaryum enthaltende Chlorradium ergab für das Metall ein Atomgewicht von 174. Das Atomgewicht des reinen Radiums mufs also gröfser sein, als 174. *F. W. Küster.*

Spektrum des Radiums, von EUG. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* **131**, 258 bis 259.)

Über das Verhalten von Magnesiumsalzlösungen bei Gegenwart von kohlensaurem Kalk unter Druck, von A. RÖHRIG u. J. TREUMANN. (*Z. f. öffentl. Chem.* **6**, 241—243.)

Die Siedepunkte von Zink und Cadmium, von DANIEL BERTHELOT. (*Compt. rend.* **131**, 380—382.)

Über das Trihydrat des sauren Cadmiumjodids, von D. DOBROSERDOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32**, 297—300; nach *Chem. Centralbl.* **1900**, II, 526; LUTZ.)

Was der Verf. mit BERTHELOT und anderen für saure Salze hält, sind augenscheinlich ganz gewöhnliche komplexe Säuren. *F. W. Küster.*

Die vermeintliche Identität des roten und gelben Quecksilberoxyds, von ERNST COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 69—79.)

Da ein Element:

$$Hg \mid HgO \text{ rot} \mid \text{Kalilauge} \mid HgO \text{ gelb} \mid Hg$$

eine Spannung von 0.685 Millivolt besitzt, so sind die beiden Oxyde entgegen der Angabe OSTWALD's nicht identisch. Auch der Temperaturkoëffizient der Spannung wurde gemessen, aus ihm ergab sich:

$$HgO \text{ gelb} \longrightarrow HgO \text{ rot} \ -88.2 \text{ cal.}$$

F. W. Küster.

Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxydes und die Oberflächenspannung fester Körper, von W. OSTWALD. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 495—503.)

Wenn auch COHEN durch elektromotorische Messung bewiesen hat, dafs rotes und gelbes Quecksilberoxyd verschieden löslich sind, so folgt hieraus noch nicht mit Notwendigkeit, dafs sie verschiedene Stoffe sind, denn dem sehr fein verteilten gelben Oxyd kann wegen der durch die feine Verteilung geänderten Oberflächenenergie eine andere Löslichkeit zukommen, als dem stofflich gleichen aber grobkörnigeren roten Oxyd. Auf diesen Einflufs des Feinheitsgrades hatte OSTWALD früher schon hingewiesen, er ist ja übrigens auch durch Sublimationserscheinungen und

dergl. längst bekannt. Dafs es sich hier in der That um die fragliche Erscheinung handelte, konnte sogar direkt bewiesen werden; denn die Löslichkeit des roten Oxyds wurde durch immer feineres Zerreiben des letzteren immer gröfser und gröfser ja schliefslich sogar noch etwas gröfser, als die des gewöhnlichen gelben Oxyds. Es ist hiermit zum ersten Male ein quantitativer Beweis erbracht für den Einflufs der Oberflächenenergie auf das chemische Gleichgewicht. *F. W. Küster.*

Einflufs oxydierender Mittel auf die Reduktion des Quecksilberchlorids durch Oxalsäure, von J. H. Kastle und W. A. Beatty. (*Amer. Chem. Journ.* **24**, 182—188.)

Die Verf. fanden; dafs die grofse Mehrzahl der Oxydationsmittel, namentlich Permanganat, dann Ferrisalze, Gold-, Platin-, Thalliumchlorid u. s. w., die Reaktion zwischen Quecksilberchlorid und Oxalsäure mehr oder weniger, z. T. aufserordentlich stark, katalytisch beschleunigen. Andere Oxydationsmittel aber, wie Chromsäure und Chromate, wirken umgekehrt hemmend. *F. W. Küster.*

Über die Einwirkung von Kupferzinklegierungen auf Salpetersäure, von J. H. Gladstone. (*Philos. Mag.* [5] **50**, 231—238.)

Löslichkeit von Cuprichlorid in den organischen Flüssigkeiten, von Oechsner de Coninck. (*Compt. rend.* **131**, 58—60.)

Über Silberperoxysulfat und Silberperoxyacetat, von E. Mulder. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **19**, 115—165.)

Beiträge zur Theorie der photographischen Entwickelung, von J. Precht. (*Arch. f. w. Photogr.* **2**, 155—157.)

Aus der Thatsache, dafs bei der Entwickelung die Zahl der mikroskopische sichtbaren Körner wächst, leitet der Verf. merkwürdigerweise einen Einwand gegen die Übersättigungstheorie her, die eine Steigerung der Korngröfse verlange. Vergröfserung der Zahl der sichtbaren Körner ist doch aber auch Forderung der Übersättigungstheorie, welche die unsichtbaren Körner sich zu sichtbaren auswachsen läfst.

F. W. Küster.

Versuche über die Silberkeimwirkung beim Entwickelungsvorgang von J. Precht und W. Strecker. (*Arch. f. w. Photogr.* **2**, 158—164.)

Nach Ansicht der Verfasser wirkt das Licht hinsichtlich des Entwickelungsvorganges wie eine Art Katalysator. Sie führen Versuche an, die die Unhaltbarkeit der Silberkeimtheorie darthun sollen.

F. W. Küster.

Über das Verhalten der Bleisalze in Lösungen.[1]

Von

Carl L. von Ende.

Inhalt: Einleitung. — Theorie der Löslichkeit bei einem gemeinschaftlichen Ion. — Versuchsanordnungen, Arbeitsmethoden u. s. w. — Berechnung der Löslichkeit. — Versuchsresultate, Bleichlorid in Salzsäure, in Chlorkalium. — Vergleich der Löslichkeiten in HCl und KCl. — Bleichlorid in Chlorammonium. — Hydrolyse von Bleichlorid. — Versuche mit Bleibromid und Bleijodid. — Dissoziation des Bleibromids und Bleijodids. — Löslichkeit einiger Bleisalze bei Zusatz lauter verschiedener Ionen. — Theorie. — Versuche. — Zusammenfassung.

Einleitung.

Das Studium des Verhaltens des Bleies in seinen Lösungen ist von ganz besonderem Interesse. Erstens wegen seiner Stellung unter den anderen Metallen und zweitens wegen seiner praktischen Anwendung im Akkumulator.

In seinem chemischen Verhalten ist es nicht ausgeprägt basisch noch sauer, es geht unter Umständen auch in Verbindungen über, in denen es die Rolle einer Säure spielt, kann also in Lösung im Kation oder im Anion auftreten. Es befindet sich in dem Übergangsgebiet zwischen Elementen unzweifelhaft basischer und saurer Natur. Es ist nicht so geneigt Doppelsalze zu bilden, wie z. B. Quecksilber, hydrolysiert sich aber nicht so stark wie Eisen, bildet auch nicht so stabile Verbindungen mit Ammoniak und Cyan, wie die anderen Schwermetalle. Hingegen vertritt dasselbe den Hydroxylwasserstoff in organischen Oxyverbindungen, wobei in alkalischen Flüssigkeiten Salze komplexer, bleihaltiger Säuren entstehen; z. B. in basisch weinsaurem Ammon lösen sich die schwerlöslichsten Bleisalze.

[1] Inaug.-Dissertation, Göttingen 1899.

Blei wird beinahe mit derselben Leichtigkeit reduziert wie oxydiert, welche Eigentümlichkeit denn auch seinem elektrochemischen Verhalten zu Grunde liegt. In der Spannungsreihe der Metalle steht es nämlich etwa auf halbem Weg zwischen dem positiven und negativen Ende, etwas nach ersterem zu; ist also nicht zu den Edelmetallen gehörig.

Für die Untersuchung der Bleisalze in Lösung brachte NOYES das Prinzip der Löslichkeitsbeeinflussung in Anwendung.[1] Von FERNAU[2] wurden für diesen Zweck die anderen zum Studium des Molekularzustandes von gelösten Stoffen geeigneten Methoden herangezogen wie Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung, elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten. Die Ergebnisse zeigten aber, daſs die Verhältnisse noch nicht genügend geklärt seien und es schien daher wünschenswert, noch eingehendere und umfangreichere Untersuchungen vorzunehmen.

Die Arbeit von FERNAU hat gezeigt, daſs nur die exaktesten Gefrierpunktsbestimmungen sicheren Aufschluſs geben können; daſs Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit nicht zuverlässig sind wegen Komplikationen, und ebenso werfen die Messungen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten kein klares Licht auf die Zustände, die herrschen. Den Grund für die gefundenen Abweichungen sucht Fernau in der Hydrolyse. Den von obigen Forschern gesammelten Erfahrungen gemäſs schien es am meisten versprechend mehr ausgedehnte Löslichkeits-Versuche zu machen, besonders unter Zusatz von Elektrolyten, die mit dem in Lösung befindlichen Bleisalz ein Ion gemeinsam haben.

Bleichlorid eignet sich ganz besonders gut, da es erstens leicht rein zu erhalten und zweitens eine mittlere Löslichkeit unter den schwerer löslichen Salzen besitzt.

Theorie.

Die Theorie der Beeinflussung der Löslichkeit des Salzes durch das Hinzusetzen eines Elektrolyten mit gleichem Ion ist zuerst von NERNST[3] aufgestellt und verifiziert, später dann von NOYES[4] bestätigt und im weiteren Umfange geprüft worden.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 622.
[2] *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 328.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **4** (1889), 372.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 241; **9** (1892), 603; **26** (1898), 152.

Am leichtesten läſst sich dieselbe quantitativ zuerst an binären Elektrolyten durchführen. Wenn m_0 die Löslichkeit [Mol[1] pro Liter nicht Äquivalente] des betreffenden binären Salzes in reinem Wasser und α_0 der Dissociationsgrad desselben, dann ist $m_0\alpha_0$ die dissoziirte und $m_0\ (1 - \alpha_0)$ die undissoziierte Menge. Das Massenwirkungsgesetz angewandt auf die elektrolytische Dissoziation verlangt, daſs

$$m_0\ (1 - \alpha_0)\ K = m_0^2 \alpha_0^2 \qquad (1)$$

wo K die Dissoziationskonstante:

$$\text{Umgeschrieben}\ \frac{m_0^2\,\alpha_0^2}{m_0\ (1 - \alpha_0)} = K,$$

d. h. das Quadrat der dissoziierten dividiert durch die undissoziierte Menge ist gleich der Ostwald'schen Konstante.

Das Grundprinzip der Löslichkeitsbeeinflussung eines Salzes verlangt, daſs nach dem Zusatz des Elektrolyten mit gleichem Ion die undissoziierte Menge des ersteren konstant bleibt. Mathematisch ausgedrückt

$$m_0\ (1 - \alpha_0) = m_1\ (1 - \alpha_1),$$

wo m_1 die Löslichkeit nach dem Zusatz von $n\alpha$ Ionen (n die Konzentration des hinzugefügten Elektrolyten und α der dazu gehörige Dissoziationsgrad und α_1 der Grad der Dissoziation des Salzes nach dem Zusatz).

Es muſs nach dem Massenwirkungsgesetz

$$K\ m_1\ (1 - \alpha_1) = m_1 \alpha_1\ (m_1 \alpha_1 + n\alpha) \qquad (2)$$

sein. Mit Gleichung (1) ergiebt sich

$$m_1 \alpha_1\ (m_1 \alpha_1 + n\alpha) = m_0^2 \alpha_0^2 \qquad (3)$$

und

$$m_1 = -\frac{n\alpha}{2\alpha_1} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha_1}\right)^2 + \frac{n^2\alpha^2}{4\alpha_1^2}} \qquad (4)$$

Im Fall eines dreiionigen Salzes z. B. Bleichlorid kommt man unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes zu einer Beziehung,[2] die

[1] Bei den Berechnungen hat man immer die Mol, nicht Millimol, zu nehmen; in den Tabellen sind die Löslichkeiten in Millimolen angegeben, um die vielen Nullen zu vermeiden.

[2] Siehe Nernst, Theoret. Chemie, 2. Aufl., S. 494; Noyes, l. c.

lautet: Das Produkt der aktiven Masse der Bleiionen in das Quadrat der aktiven Masse der Chlorionen ist eine konstante Quantität,

$$\text{d. h. } Pb^{\cdot\cdot} \times Cl'^2 = \text{konst.},$$

wo die chemischen Symbole die aktiven Massen oder was dasselbe die Ionenkonzentrationen bedeuten. Obiger Satz ist streng wahr, wenn die Dissoziation auch nach beiden Arten stattfindet, nämlich

$$PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl' \text{ und } PbCl_2 = Pb^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'.$$

Haben m_0, α_0, m_1, α_1, n, α, dieselbe Bedeutung wie oben, so folgt, wenn man annimmt, dafs die PbCl-Ionen in verschwindend geringem Mafse vorhanden und die Anzahl der Bleiionen gleich der halben Anzahl der Chlorionen, als mathematischer Ausdruck des Satzes

$$m_0 (1 - \alpha_0) = 4\, m_0^3 \alpha_0^3 \tag{5}$$

vor dem Zusatz eines gleichionigen Elektrolyts und

$$m_1 (1 - \alpha_1) = m_1 \alpha_1 \; (2 m_1 \alpha_1 + n\, \alpha)^2 \tag{6}$$

nach dem Zusatz; sodann aus (5) und (6), da wieder nach dem Grundprinzip der undissociirte Teil in der gesättigten Lösung konstant bleiben mufs, $[m_0 \; (1 - \alpha_0) = m_1 \; (1 - \alpha_1)]$

$$m_1 \alpha_1 (2 m_1 \alpha_1 + n\alpha)^2 = 4 m_0^3 \alpha_0^3. \tag{7}$$

A. A. Noyes[1] hat zuerst die Löslichkeitsmethode angewandt, zur Bestimmung des Dissociationszustandes von Salzen in wässeriger Lösung. In seiner Arbeit, machte er Löslichkeitsbestimmungen von Bleichlorid in Gegenwart von HCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ und $CdCl_2$, um seine analogen Versuche mit Thalliumchlorür zu bestätigen. Der Zweck obiger Versuche war also weniger, Aufschlufs über den Lösungszustand des Bleis zu erlangen, als wie andere die er anstellte mit Quecksilberchlorid und Bleinitrat, die aber fehlschlugen wegen der Bildung von Doppelverbindungen. Es zeigte sich nämlich, in letzten beiden Fällen, anstatt einer Verminderung der Löslichkeit, eine Zunahme.

Das erste Ziel der folgenden Bestimmungen der Löslichkeit von Bleichlorid war, zu erfahren, ob bei geringem Zusatz von HCl oder KCl sich schon komplexe Verbindungen bilden. Dies würde sich zeigen indem die berechneten Löslichkeiten immer entschieden gröfser wären als die gefundenen.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **9**, 623.

Versuchsanordnungen, Arbeitsmethode etc.

Alle Löslichkeiten wurden bei 25° C. (korrigiert 25.20° C.) ausgeführt. Der benutzte Thermostat bestand aus einem viereckigen (41 cm breit, 43 cm tief) Gefäfs von Zinkblech in dem eine Schüttelvorrichtung angebracht war, deren Konstruktion leicht ersichtlich ist aus beigefügter Abbildung. Es ist eine leicht zu konstruierende Form, die sich als sehr praktisch seit längerer Zeit im hiesigen Institut bewährt hat.

Die Vorrichtung erlaubte die Einspannung von acht Flaschen und wurde in Rotation gesetzt vermittelst eines Heifsluftmotors. Als



Temperaturregulator diente der bekannte von Ostwald, nur war der im Bad sich befindende, mit der Flüssigkeit gefüllte Teil, in der Form einer Schlange aus Kupferrohr.[1] Als Regulierflüssigkeit wurde Chloroform verwendet übergossen im oberen Teil des Apparates mit Chlorcalciumlösung, letztere verhindert Verdunstung. Das benutzte Thermometer[2] war aus Normalglas in Zehntel Grade geteilt. Die Temperatur

---

[1] Dolezalek, *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 326.

[2] Mit einem Normalthermometer der Reichsanstalt verglichen ergab sich die korrigierte Temperatur gleich 25.20° C.

liefs sich bis auf mehrere Hundertstel Grad stundenlang konstant erhalten.

Unter den Thermostaten und beim Treiben des Heifsluftmotors wurden Argandbrenner benutzt. Dieselben haben manche Vorteile, erstens schlagen sie nicht durch, zweitens kann man die Gröfse der Flamme beliebig und bequem regulieren und drittens rufsen sie nicht. Zum Erhitzen von Tiegeln kann man ein Dreieck direkt auf den Cylinder des Argandbrenners legen.[1]

Die Dauer des Schüttelns war verschieden, ich überzeugte mich durch Versuche, dafs das Gleichgewicht sich verhältnismäfsig schnell herstellt, im Fall von Salzsäure z. B., bei den verdünnteren Lösungen in etwa einer Stunde.

Bleichlorid. Untersättigt.

Lösungsmittel	Löslichkeit Millimol pro Liter bei Dauer des Schüttelns					
	10 Min.	1/2 Std.	1 Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.
Wasser	38.69	38.91	39.02	38.98	38.98	38.95
Salzsäure 0.0910 normal	16.97	17.12	17.21	17.12	17.17	
Chlorkalium 0.1002 normal	16.81	16.82	16.88	16.78		

Es wurde aber immer wenigstens anderthalb Stunde geschüttelt, unter Umständen drei bis vier; besonders lange bei den Versuchen in denen das Gleichgewicht von der Seite der Übersättigung sich herstellte. Bei letzteren wurde wie folgt operiert. Ein zweiter Thermostat wurde dicht neben dem ersten aufgestellt, dessen Temperatur etwa 6—10 Grad über 25° C. war. In diesen kamen die Flaschen zuerst hinein, unter längerem Schütteln, um dann schleunigst, ohne dafs dieselben sich merklich abkühlen konnten, in den Thermostaten von 25° C. gebracht zu werden. So umgeht man das lästige Einstellen des Thermostaten, von einer Temperatur oberhalb 25° auf 25°.

Die Dauer des Absetzens war auch verschieden, je nachdem die Lösung langsamer oder schneller klar wurde. Bekanntlich setzt sich suspendierte Substanz schneller ab, wenn ein Elektrolyt zu-

[1] Die Vorteile dieser Brenner lernte ich kennen im Laboratorium meines Lehrers und Freundes Prof. Dr. LAUNCELOT W. ANDREWS.

gegen, und zwar je mehr Elektrolyt zugesetzt war, desto schneller.[1] Sehr merklich gröfser ist die Wirkung in dieser Beziehung z. B. von Salzsäure als Chlorkalium.

Während des Absetzens wurde mit dem Schüttelapparate gerührt, indem an denselben Rührschaufeln vermittelst Klemmfeder gesetzt wurden, die gründliches Durchrühren des Wassers sicherten, so dafs die Temperatur in der Gegend der Flaschen, die auf an der Seite hängenden durchlöcherten Stativen aus verzinntem Eisenbleche standen, nicht verschieden sein konnte von der im übrigen Bade.

Die Flaschen, wiederholt ausgedampft, wurden mit guten Korkpfropfen verschlossen und gegen mögliches Eindringen des Thermostatenwassers geschützt durch festanschliefsende, übergestülpte Gummikappen.

Die beim Abpipettieren benutzten Pipetten waren durch Auswägen mit destilliertem Wasser von 25° C. revidiert und gegen Abkühlung durch einen Glascylinder als Luftmantel geschützt. Damit die betreffende zu benutzende Pipette die Temperatur des Bades annahm, wurde dieselbe in einen Glascylinder gebracht, der sich in einer Ecke des Thermostaten befand.

Um das Mitsaugen von Bodenkörper zu vermeiden, wurde unten an der Pipette, vermittelst Gummischlauch, ein kurzes Stück Glasrohr, von etwa 5 mm Durchmesser, in dem sich gut ausgelaugte Verbandwatte befand, angebracht. Um die Watte festzuhalten, wurde darunter und darüber ein Stück Filtrierpapier, indem dieses über einen Glasstab gelegt wurde, hinein geschoben, so dafs es fest gegen die Seiten der Röhre angeprefst wird.

Alle Salze, deren Löslichkeit im Verlaufe der Arbeit bestimmt wurde, wurden fein zerrieben, bei etwa 110° im Trockenschranke getrocknet und in reichlichem Überschusse bei jedem Versuche hinzugefügt.

Die Flaschen wurden nie so weit gefüllt, dafs nicht leicht eine tüchtige Durchrührung stattfinden konnte.

Das verwendete Wasser wurde durch ein Zinnrohr destilliert, ausgekocht und in gut ausgelaugten Glasgefäfsen verwahrt.

Das in Lösung gegangene Bleichlorid, in reinem Wasser und in den verschiedenen Salzsäurelösungen, wurde bestimmt, indem 20.02 ccm der klaren Flüssigkeit abpipettiert, in gewogenen, nicht

---

[1] Bodländer, *Jahrb. f. Mineralogie* 2 (1893). Bredig, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 6 (1899), 98.

zu grofsen, numerierten[1] Porzellantiegeln verdunstet, auf etwa 210° erhitzt und direkt als Bleichlorid gewogen wurden. In manchen Fällen wurden parallele Bestimmungen ausgeführt, in denen der Sättigungszustand nur von der Seite der Untersättigung erreicht wurde, in anderen wieder je eine Bestimmung von der Seite der Über- und Untersättigung.

Das gebrauchte Bleichlorid war käufliches, durch Umkrystallisieren gereinigt.

Die angegebene Löslichkeit in Wasser ist ein Mittelwert aus mehreren unabhängigen Versuchen, in denen der Sättigungszustand von beiden Seiten erreicht wurde.

Die Salzsäuren von verschiedenen Konzentrationen wurden aus Lösungen, deren Gehalt volumetrisch festgestellt wurde, durch Verdünnung bereitet. (Bei der rauchenden wurde das spezifische Gewicht benutzt.)

Die Lösungen des Chlorkaliums[2] und Chlorammoniums wurden ebenso bereitet, nur beim ersteren wurden einige durch Auswägen des getrockneten Salzes hergestellt. Die Konzentration konnte sich nicht ändern, beim Beschicken der Flaschen, da diese immer erst ausgetrocknet und ebenso der Bodenkörper trocken verwendet wurde.

Da wo das Blei nicht direkt als Bleichlorid gewogen werden konnte, wurde mit Überschufs von Schwefelsäure versetzt, bis beinahe zur Trockenheit eingedampft (damit auch alles Chlor herausgetrieben ist) und in Wasser aufgenommen. Sodann wurde das schwefelsaure Blei in einen Goochtiegel gebracht, mit Wasser, zu dem etwas Schwefelsäure gesetzt war, ausgewaschen, getrocknet und, um auf konstantes Gewicht zu bringen, auf Nickelplatten mit einem Bunsenbrenner erhitzt.

Wenn die Goochtiegel direkt der Flamme ausgesetzt werden, riskiert man, dafs dieselben springen. In Ermangelung von Platinplatten leisteten solche aus Nickel gute Dienste. Ein Cylinder mit Deckel, aus Asbestpappe, der auf die Platte gesetzt wurde und den Tiegel umschlofs, machte es möglich denselben gleichmäfsig stark zu erhitzen.

Von benutzten Tiegeln bewährten sich solche am besten, die nicht zu starkwandig, aus feinem Porzellan, wie z. B. Meifsner, in

---

[1] Zum Markieren eignen sich vorzüglich die sogenannten Fettstifte. Man erwärmt den Tiegel ein wenig, damit die Marke sich besser auftragen läfst und brennt dieselbe dann, mittels des Gebläses, ein.

[2] KCl chemisch rein, geprüft nach Krauch, NH_4Cl käuflich reines.

Form wie die hohen Platintiegel, mit Siebboden und auch Siebeinlage, deren Durchbohrungen möglichst viele und klein sind. Um mit denselben mit Erfolg arbeiten zu können, ist sehr darauf zu achten, dafs der benutzte Asbest von der feinfaserigen Sorte bester Qualität ist. Wie derselbe vorzubereiten und als Filter zu benutzen ist, hat TH. PAUL angegeben.[1]

Berechnung der Löslichkeit.

Ein näheres Betrachten der Gleichung (7) ergiebt, dafs m_1 auf direktem Wege sich nicht berechnen läfst, da erstens $m_0^3 \alpha_0^3$ unbekannt anzunehmen, zweitens α_1 unbekannt ist und drittens α nicht unverändert bleibt in Gegenwart des dreiionigen Salzes bis zur Sättigung; n ist bekannt.

Der Wert von NOYES für $\alpha_0 = 73.3\,\%$[2] beruht auf der Annahme, dafs Bleichlorid, in der gesättigten wässerigen Lösung, die gleiche Dissoziation wie der Mittelwert der Dissoziationen der ternären Salze $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$ und $CuCl_2$, bei der Konzentration die gleich der Löslichkeit des Bleichlorids. Aus Tabelle II ist aber ohne weiteres ersichtlich, dafs obiger Wert nicht richtig sein kann, da sich Löslichkeiten ergeben haben, die kleiner sind als die Menge undissoziierten Bleichlorids (0.01036 Mol), welches der Dissoziation von 73.3 % entsprechen würde.

Also mufste ein neuer Versuch in Angriff genommen werden, um mit möglichster Sicherheit den undissoziierten Anteil in der gesättigten wässerigen Lösung festzustellen.

Ein Rechnen mit den zwei Bedingungsgleichungen

$$m_0\,(1-\alpha_0) + m_0\,\alpha_0 = m_0$$
$$m_1\,(1-\alpha_1) + m_1\,\alpha_1 = m_1$$

und der Gleichung für ternäre Salze

$$m_1\,\alpha_1\,(2m_1\,\alpha_1 + n\,\alpha)^2 = 4m_0^3\,\alpha_0^3,$$

in denen alle Bezeichnungen dieselbe Bedeutung wie früher und natürlich $m_0\,(1-\alpha_0) = m_1\,(1-\alpha_1)$, zeigte sich wenig versprechend, schon wegen der recht verwickelten und mühselig zu handhabenden Endgleichung.

---

[1] *Zeitschr. anal. Chem.* **31** (1892), 537; auch GOOCH, *Chem. News* **37** (1878), 181.
[2] l. c.

Um dem Ziele überhaupt näher rücken zu können, schien es durchaus nötig, erstens einen Anhaltspunkt zu gewinnen dadurch, daſs man die Molekülzahl in der gesättigten Bleichloridlösung kennen lernte, aber dieses war leider nicht so ohne weiteres möglich. Am besten können wohl Gefrierpunktsbestimmungen Aufschluſs geben, nur stellte sich hier die Schwierigkeit entgegen, daſs man gerade in dem nötigen Konzentrationsgebiete nicht arbeiten konnte. Zog man nun folgende Betrachtung hinzu, war die Sache weniger hoffnungslos. Salz- und Salpetersäure sind so ziemlich gleich stark dissoziiert und man darf wohl annehmen, daſs in dem Konzentrationsgebiete der gesättigten Bleichloridlösung die Dissoziation des Bleinitrats gleich der des Bleichlorids; und zweitens war nicht auſser acht zu lassen, daſs es nicht unwahrscheinlich, daſs Dissoziation nach den zwei Arten, die bei ternären Salzen und Säuren möglich, stattfindet. Wie sich später herausgestellt hat, ist es sehr wichtig, die stufenweise Dissoziation zu berücksichtigen.

Gefrierpunktsbestimmungen[1] einer $Pb(NO_3)_2$ Lösung von der Konzentration 0.0388[2] zeigten, daſs etwa 2.44 Teilmoleküle vorhanden sind, also gesamt Moleküle 0.0388 mal 2.44 = 0.09466.

Gefrierpunkte von Bleinitrat in Wasser.

Millimol pro Liter	p	$\frac{k'}{k}$	$\frac{k'}{k}$ im Mittel	Δ
24.0	0.7628	2.53		0.108
		2.60		0.111
		2.58		0.110
		2.56		0.109
		2.60		0.111
		2.67	2.59	0.114
26.0	—	—	2.57[3]	—
40.0	1.276	2.44		0.174
		2.45		0.175
		2.38		0.170
		2.45	2.43	0.175
80.0	2.555	2.32		0.332
		2.25		0.322
		2.28	2.28	0.325

[1] Dieselben wurden nach der Methode von BECKMANN ausgeführt mit einem geprüften BECKMANN'schen Thermometer, das mir Prof. ABEGG gütigst zur Verfügung stellte.

[2] Löslichkeit des Bleichlorids in reinem Wasser = 38.80 Millimol pro Liter.

[3] Interpoliert.

wo p = Gramm in 100 ccm Lösungsmittel.
„ m = Molekulargewicht der gelösten Substanz nach der chemischen Formel; in diesem Falle gleich 331.
„ Δ = Gefrierpunktsdepression.
„ k = 18.5.
„ $k' = \frac{m\Delta}{p}$; also $\frac{k'}{k}$ = Teilmoleküle.

Wenn wir vorläufig annehmen, dafs die Menge des undissoziierten Bleichlorids in reinem Wasser gleich 0.004 Mol (die Gröfsenordnung ergiebt sich aus dem Löslichkeitsminimum), so ist 0.0388 — 0.004 = 0.0348 die Gesamtmenge des dissoziierten Bleichlorids und 0.09466 — 0.004 = 0.09066 die Gesamtzahl der Ionen.

Dissoziation kann stattfinden nach folgenden Gleichungen:

$$PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl' \text{ und}$$
$$PbCl_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2Cl',$$

also können die Ionen $PbCl^{\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$ und Cl' zugegen sein.

Setzen wir $x = PbCl^{\cdot}$ Ionen, so können wir folgende Bedingungsgleichung aufstellen:

$$\underset{\text{(Zahl der Ionen)}}{0.09066^{1}} = \overset{PbCl^{\cdot}}{x} + \overset{Cl'}{x} + \overset{Pb^{\cdot\cdot}}{(0.0348 - x)} + \overset{Cl'}{(0.0696 - 2x)} \quad (8)$$

aus der sich $x = PbCl^{\cdot} = 0.01374$,

$$Pb^{\cdot\cdot} = 0.02106, \; Cl' = 0.05586$$

berechnen, addieren wir noch $PbCl_2$ (undissozierte Menge Bleichlorid) = 0.004, so erhalten wir 0,09466 die Gesamtmolekülzahl.

Ferner müssen bestehen die Gleichungen[2]

$$PbCl^{\cdot} \times Cl' = (K'PbCl_2) = K \quad (9)$$

$$Pb^{\cdot\cdot} \times Cl'^2 = (K'_1 PbCl_2) = K_1 \quad (10)$$

in denen Cl' das gesamte in der Lösung als Ionen vorhandene Chlor; und nach dem Zusatze des binären Elektrolyten

$$a\,(a + 2b + H) = K \quad (11)$$

$$b\,(a + 2b + H)^2 = K_1 \quad (12)$$

[1] 0.09066 = 0.09466 — $PbCl_2$ (Gesamtzahl der Moleküle).

[2] Die chemischen Symbole bedeuten hier auch Ionenkonzentrationen, mit Ausnahme von $PbCl_2$, das immer die undissoziierte Menge angiebt.

wo $\underline{PbCl^{\cdot}} = a$
„ $\underline{Pb^{\cdot\cdot}} = b$
„ Cl' vom Blei $= (a + 2b)$
„ Cl' hinzugefügt $= H$.

Indem man (11) und (12) kombiniert

$$b = \frac{K_1}{K^2} a^2 \text{ und}$$

in (11) einsetzt

$$2 \frac{K_1}{K^2} a^3 + a^2 + aH = K. \qquad (13)$$

Um in erster Annäherung H, die Konzentration der hinzugefügten Chlorionen zu erhalten, wurde folgendermafsen verfahren. Nehmen wir z. B. aus Tabelle II die Gesamtkonzentration der Salzsäure 0.0022, zu der gehört die Löslichkeit 0.03820. Schätzen wir die Dissoziation des Bleichlorids in $Pb^{\cdot\cdot}$ und $2Cl'$ etwa zu 80%, so wären Chlorionen

$$0.0382 \times 0.80 \times 2 = 0.06112.$$

Betrachten wir dieses Chlor auch als Salzsäure, so bekommen wir

$$0.06112 + 0.0022 = 0.06332$$

als Gesamtkonzentration, der eine Dissoziation von 94.45% entspricht, aus den Zahlen von Kohlrausch entnommen. Also ist auf Grund obiger Annahmen die Salzsäure von der Konzentration 0.0022 gesättigt an Bleichlorid zu 94.45% dissoziiert und H berechnet sich zu 0.00208.[1]

In der Salzsäure von der Konzentration 0.0022 ist die Dissoziation des Bleichlorids höchst wahrscheinlich nur sehr wenig verschieden von der im reinen Wasser und die Hydrolyse, wenn solche vorhanden, minimal. Daher schien diese Lösung wohl geeignet, die Dissoziation des Bleichlorids zu berechnen, und zwar in der eben besprochenen Weise. Man sollte meinen, indem man verschiedene Werte für $PbCl_2$ in die Bedingungsgleichung (8) (S. 139) einsetzt, dafs zuletzt sich ein Wert für $\underline{PbCl^{\cdot}}$ (a) ergeben müfste, aus dem sich das gesamte Bleichlorid gleich 38.20 Millimol berechnet.

[1] Ob wir die Dissoziation des Bleichlorids zu 70% oder 90% schätzen, hat wenig Einflufs auf den Wert von H; im ersten Fall erhalten wir H = 0.00209, im zweiten H = 0.00207.

Die ausgeführte Rechnung ergab

Bei verschiedenen Annahmen von $PbCl_2$ d. h. undissoz. Menge	Gesamt-Bleichlorid	
	berechnet	gefunden
10.0	38.09	38.20
4.0	38.06	
2.0	38.04	

wo H = 0.00208 war.

Die Erwartung hat sich also nicht erfüllt.

Eine ganz analoge Rechnung für die Konzentration 0.0025 KCl ergab

Bei verschiedenen Annahmen von undissoz. Bleichlorid	Gesamt-Bleichlorid	
	berechnet	gefunden
4.0	38.01	37.85
2.0	37.97	
0.0	37.95	

wo H = 0.0022 war.

In der reinen wässerigen Lösung gilt Gleichung (9), nach dem Zusatze von HCl Gleichung (11). Die Gesamtlöslichkeit in reinem Wasser sei g in der Salzsäure g_1, also ist

$$g = PbCl_2 + PbCl^{\cdot} + Pb^{\cdot\cdot}.$$

Sind $PbCl_2$ und g bekannt, so ist auch $PbCl^{\cdot} + Pb^{\cdot\cdot}$ bekannt. Ferner ist gi die Gesamtmolekülzahl

$$gi = PbCl_2 + 2PbCl^{\cdot} + 3Pb^{\cdot\cdot}.$$

Da g und gi bekannt, auch $PbCl_2$ durch eine willkürliche Annahme, ist ebenfalls $PbCl^{\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ einzeln bekannt, mithin auch K bekannt. Dies K kann in Gleichung (11) eingesetzt werden. K ist verschieden, je nach der für $PbCl_2$ gemachten Annahme. Aus Gleichung (10) kann K_1 auch berechnet werden für die reine wässerige Lösung.

Dieselben Werte von K und K_1 ergeben sich auch bei Lösungen von Salzsäure. Ist Bleichlorid undissoziiert bekannt, so ist

$$a\,(a + 2b + H) = K$$
$$a\,(a + 2b + H)^2 = K_1$$

wo $\underline{PbCl^{\cdot}} = a$

$\underline{Pb^{\cdot\cdot}} = b$

Cl' vom Blei $= (a + 2b)$

Cl' hinzugefügt $= H$

hiermit unbekannt a und b, also zwei Unbekannte und zwei Gleichungen. Es müfste

$$\underline{PbCl^{\cdot}} + PbCl_2 + \underline{Pb^{\cdot\cdot}} = g_1 \text{ sein,}$$

was bei den verschiedenen Annahmen über $PbCl_2$ nicht der Fall, weder bei HCl noch KCl.

Das kann nur daran liegen, dafs entweder in der reinen wässerigen Lösung noch eine Hydrolyse vorhanden ist, die in der Salzsäure wegfällt, oder dafs das Massenwirkungsgesetz hier nicht streng gilt. In den späteren Berechnungen gehen wir davon aus, dafs die Spaltung

$$PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$$

ebenso eine ist, wie die von

$$KCl = K^{\cdot} + Cl'.$$

Wenn Hydrolyse vorliegt, so bleibt diese ungeändert nach Zusatz von wenig KCl. Folglich müfste KCl die Löslichkeit weniger herabdrücken als HCl, welches doppelt — elektrolytisch und hydrolytisch erniedrigend — wirkt. Das Gegenteil ist der Fall; folglich ist die Hydrolyse ohne erheblichen Einflufs. Wenn Hydrolyse wirklich der störende Faktor wäre, dann müfste die Berechnung mit der 0.0025 KCl-Lösung das erwünschte Resultat liefern; da es aber nicht der Fall ist, folgt, dafs Hydrolyse ohne erheblichen Einflufs ist.

Da die Annahme, dafs die erste Dissoziation dieselbe ist wie bei KCl oder NaCl, gute Resultate liefert, so scheint hier das Massenwirkungsgesetz mit denselben Einschränkungen zu gelten wie dort.

Zunächst schien die Möglichkeit vorhanden, dem Ziel näher zu rücken durch die nun gleich folgenden Betrachtungen und die daraus sich ergebenden Gleichungen. Wie sich aber alsbald herausstellte, kommt man nur zum Ziel bei der Annahme, dafs $\frac{PbCl_2}{PbCl^{\cdot}}$ gleich $\frac{NaCl}{Na^{\cdot}}$ in gleichen Gesamtkonzentrationen, nicht aber $\frac{PbCl_2}{PbCl^{\cdot}} = \frac{PbCl^{\cdot}}{Pb^{\cdot\cdot}}$ welches bedeuten würde, dafs beide Stufen der Dissoziation gleich stark sind.

Das System[1] $PbCl_2 + PbCl^{\cdot} + Cl' + Pb^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$ kann man so auffassen, als sei es ein Gemisch von zwei gleichionigen, binären Elektrolyten, wie z. B. NaCl und KCl, dann ist annähernd die Dissoziation jedes Elektrolyten gleich der, die der Gesamtkonzentration[2] entspricht; und es lassen sich folgende drei Gleichungen aufstellen.

Das Verhältnis der undissoziierten zur dissoziierten Menge ist

$$\frac{PbCl_2}{PbCl^{\cdot}} = \frac{PbCl^{\cdot}}{Pb^{\cdot\cdot}} \qquad (14)$$

sodann auch $PbCl_2 + 2\,PbCl^{\cdot} + 3\,Pb^{\cdot\cdot} = ig$ (15)

wo g = Löslichkeit, Mol pro Liter, des Bleichlorids in Wasser,

i = Molekühlzahl nach dem Gefrierpunkt der Bleinitratlösung deren Konzentration g; also

ig = Gesamtmolekülzal

und $PbCl_2 + PbCl^{\cdot} + Pb^{\cdot\cdot} = g.$ (16)

Aus diesen ergeben sich

$$Pb^{\cdot\cdot} = \frac{ig - g - PbCl^{\cdot}}{2} \qquad (17)$$

$$PbCl_2 = \frac{3g - ig - PbCl^{\cdot}}{2} \qquad (18)$$

$$PbCl^{\cdot} = \sqrt{\frac{cd}{3} + \frac{(c+d)^2}{36}} - \frac{c+d}{6} \qquad (19)$$

Zu setzen sind

$$c = ig - g$$
$$d = 3g - ig$$
$$i = 2.44 \text{ und } g = 0.03880$$
$$\text{also } ig = 0.09466$$

Berechnet man nun $PbCl^{\cdot}$, $PbCl_2$ und $Pb^{\cdot\cdot}$, so ergeben sich die Werte $PbCl^{\cdot} = 0.01099$; $PbCl_2 = 0.00537$; $Pb = 0.02244$.

---

[1] Das entstanden ist aus der stufenweisen Dissoziation nach Schema:

$$PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$$
$$PbCl^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$$

und die Gleichgewichtsgleichung ist $PbCl_2 = \text{konst.}\ [PbCl^{\cdot} \times (PbCl^{\cdot} + 2\,Pb^{\cdot\cdot})]$: für jedes $PbCl^{\cdot}$ welches verschwindet, ist auch ein Chlorion vorhanden.

[2] Konzentration des Chlorkaliums plus Konzentration des Chlornatriums.

Dem $PbCl_2$ entspricht eine Dissoziation von 86.15 °/₀. Wir wissen aber, dafs dieser Wert noch zu klein und zwar deswegen, weil die Löslichkeit im Minimum gleich 0.0044 (siehe Tabelle II) dem ein Grad der Dissoziation von 88.66 °/₀ entspricht, dieser ist höchstens die untere, mögliche Grenze. Der wirkliche Wert mufs noch gröfser sein, was aus der Überlegung hervorgeht, dafs beim Minimum der Löslichkeit die beiden Faktoren am Gleichgewicht teilnehmen, nämlich die Löslichkeitsdepression durch die hinzugefügten Chlorionen und die Löslichkeitserhöhung durch die Bildung von Komplexemolekülen, dafs folglich der erste nicht völlig zur Geltung gelangt.

Nimmt man aber an, da doch alle binären Salze etwa gleich stark dissoziiert sind, dafs $\frac{PbCl_2}{PbCl^{\cdot}}$ (das Verhältnis der undissoziierten zur dissoziierten Menge in der ersten Stufe der Dissoziation, $PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$) gleich demselben Verhältnis bei KCl oder NaCl ist, so läfst sich mit dem eben in erster Annäherung gefundenen Wert für $PbCl^{\cdot}$ weiter rechnen.

Wir wollen die Dissoziation

$$PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$$

berechnen unter der Annahme, dafs sie eben so grofs ist wie die mittlere Dissoziation von NaCl und KCl in einer Lösung von äquivalenter Konzentration. Um diese Konzentration zu kennen, müssen wir berücksichtigen, dafs nicht nur das einwertige Salz $PbCl_2$ mit seinen Ionen $PbCl^{\cdot}$ und Cl' vorhanden ist, sondern auch das zweite einwertige Salz PbCl mit seinen Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$ und Cl'. Das $PbCl^{\cdot}$ erscheint also einmal als Dissoziationsprodukt von $PbCl_2$ und ferner als undissoziierter Rest der Dissoziation $PbCl^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$, tritt also doppelt in Rechnung. Deswegen ist die fingierte Gesamtkonzentration gröfser als die wirkliche. Übrigens braucht die der Berechnung zu Grunde gelegte Konzentration nur angenähert bekannt zu sein, weil sie nur zur Bestimmung des Dissoziationsgrades dient und derselbe sich nicht erheblich ändert.

Der in Rechnung gezogene Dissoziationsgrad ist der Mittelwert der Dissoziation von jedem Salz (KCl und NaCl) bei der Konzentration, die gleich der Summe der Konzentrationen von $PbCl^{\cdot}$ und Gesamtblei. Indem man die abgerundeten Werte zuzieht, ergiebt sich demgemäfs die Konzentration $PbCl^{\cdot}$ = 0.011 plus dem in Wasser zur Sättigung gelösten Bleichlorid 0.039 gleich 0.05. Aus den Leit-

fähigkeiten von KOHLRAUSCH ist eine 0.05 Molekularlösung von Chlorkalium zu 88.33 %, eine gleiche von Chlornatrium zu 86.96 % dissoziiert, also im Mittel 87.64 % und undissoziiert 12.36 %. Es ist sodann das Verhältnis $\frac{PbCl_2}{PbCl^{\cdot}} = \frac{12.36}{87.64}$ und mittels der Gleichung

$2\,PbCl_2 + PbCl^{\cdot} = 3g - ig = 0.02174$, die sich aus (15) und (16) ergiebt, berechnet sich $PbCl_2 = 0.00239$ und $PbCl^{\cdot} = 0.01695$ aus (17), sodann $Pb^{\cdot\cdot} = 0.01945$ d. h. Bleichlorid ist in gesättigter wässeriger Lösung zu 93.8 % dissoziert. Dafs dieses ein möglicher Wert, ist zu ersehen aus den Betrachtungen auf Seite 144. Die Lösung sieht also wie folgt aus:

undissoziiertes Bleichlorid = 6.2 %
Bleiionen = 50.1 „
$PbCl^{\cdot}$-Ionen = 43.7 „

Ganz analog den zweibasischen Säuren ist das erste sich abtrennende Chloratom leichter abspaltbar als das zweite, mit anderen Worten, es geht leichter in den Ionenzustand über. Dieses tritt am deutlichsten hervor, wenn man jede Stufe der Dissoziation für sich betrachtet:

$$PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl';$$

hier ist das Verhältnis von dissoziiertem zu indissoziertem Salz wie 43.7 zu 6.16 = 7.09,

$$PbCl^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$$

hier 50.1 zu 43.7 = 1.15,

also ist die erste Dissoziation etwa 6 mal stärker als die zweite.

Dasselbe ist in den gleich folgenden Dissoziationskonstanten ausgedrückt, je vollständiger die Dissoziation je gröfer die Konstante. Die Konstante für die erste Dissoziation ist gröfser als die zweite.

Es wäre noch hinzuzufügen, dafs Herr GARRARD,[1] in einer eben erschienenen Arbeit, die im hiesigen Institut ausgeführt ist, PbCl-Ionen im geschmolzenen Bleichlorid nachgewiesen hat. Also ganz im Einklang mit obigen Ergebnissen.

(Siehe Tabelle auf S. 146.)

Da jetzt nach obiger Annahme, die zwar etwas willkürlich aber doch berechtigt, wie später anzugebende Ergebnisse zeigen werden,

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6** (1899), 214 u. *Z. anorg. Chem.* **25** (1900), 273.

Tabelle I.

a	H	a	H
16.95	0.0	3.0	311.4
16.71	2.1	1.19	794.3
13.84	28.6	1.0	945.8
12.0	47.4	0.7	1352.0
10.0	71.1	0.5	1893.0
8 0	101.7	0.4	2367.0
7.0	121.6	0.3	3156.0
6.0	146.9	0.2	4735.0
5.0	180.9	0.1	9469.0
4.0	230.5		

die gesuchte undissoziierte Menge bekannt, ist es leicht, die Konstanten nach Gleichungen (9) und (10) zu berechnen.

$$\left.\begin{array}{l} a = \overline{PbCl^{\cdot}} \\ H = Cl' \text{ hinzugefügt} \end{array}\right\} \text{in Millimol}$$

$$H = \frac{94.69 \times 10^{-6} - 135.4 \times a^3 - a^2}{a}$$

Berechnet haben sich

$$\left.\begin{array}{l} K = 0.0009469 \text{ erste Stufe} \\ K_1 = 0.00006075 \text{ zweite } ,, \end{array}\right\} \text{der Dissoziation.}$$

Um das gesamte Bleichlorid, in Lösung nach dem Hinzufügen einer bekannten Menge eines binären Elektrolyten, zu berechnen, verwendet man Gleichung (13) und zwar verfährt man am zweckmäfsigsten folgendermafsen. Tabelle I wird aufgestellt, indem man angenommene Werte für (a) einsetzt, H berechnet, und die zusammen gehörigen auf Koordinatenpapier aufträgt. Vermittelst der so erhaltenen Kurve lassen sich bequem umgekehrt für bestimmte Werte von H die zugehörigen von (a) ablesen und man umgeht auf diese Weise das mühselige Auflösen kubischer Gleichungen.

Da die Dissoziation des hinzugefügten binären Elektrolyten zurück gedrängt wird durch die Gegenwart des Anions des schwer löslichen Salzes mufs streng genommen dem auch Rechnung getragen werden. Dies kann aber blofs annähernd geschehen, weil man keine genaue Kenntnis vom Grad der Verminderung der Dissoziation hat. Im Fall der Salzsäure wurde, um den Grad der Dissoziation, mit dem man zu rechnen hat, zu schätzen, wie folgt vor-

gegangen. Zu der bekannten hinzugesetzten Salzsäure wurde zweimal das entsprechende gefundene Gesamtblei minus der konstanten undissoziierten Menge hinzu addiert und aus KOHLRAUSCH's Zahlen der Dissoziationsgrad der dem Ganzen entspricht graphisch interpoliert,

$$HCl + 2\left(\underset{gesamt}{Pb} - PbCl_2\right)$$

Beim Chlorkalium war analog $\frac{3}{2}\left(\underset{gesamt}{Pb} - PbCl_2\right)$, hier steht als Faktor $\frac{3}{2}$ anstatt 2, weil noch die stufenweise Dissoziation des Bleichlorids in Betracht genommen.

Versuchsresultate.

Bleichlorid in Salzsäure.

In den Tabellen II u. III sind zusammengestellt die nach obigen Angaben berechneten Werte, für das gesamte in Lösung vorhandene Blei, und die experimentell gefundenen.

In Tabelle II, für Salzsäure, sind die Differenzen zwischen gefunden und berechnet schwankend, einmal positiv, einmal negativ, aber in den Grenzen der Versuchsfehler; d. h. von Salzsäure Normalgehalt 0.0009 bis 0.7386 zeigen die Werte eine gute Bestätigung des Massenwirkungsgesetzes, angewandt auf Löslickeitsbeinflussung, und dafs in dem Gebiet keine merkliche Mengen Komplexesalzmoleküle sich bilden. Hingegen mit 1.020 anfangend, zeigt sich ein ausgeprägter Gang in der Zunahme der gefundenen über die berechnete Löslichkeit. Hier liegt also das Gebiet, in dem sich unzweifelhaft Komplexemoleküle bilden.

Um sicher zu sein, dafs sich der Bodenkörper nicht verändert, wurde bei zwei verschiedenen Lösungen die Salzsäure nach dem Versuch nochmals titriert mit folgendem Ergebnis.

Normalgehalt der Salzsäure.	
vor	nach
0.5142	0.5150
2.051	2.046

Tabelle II.

Bleichlorid in Salzsäure. Temperatur 25.20° C.

HCl normal	Löslichkeit in Millimol: Untersättigt	Löslichkeit in Millimol: Übersättigt	Mittel	Löslichkeit berechnet	Konstante für addierte Chlorionen: $PbCl''_3$	$PbCl''_4$	$PbCl''_5$	$PbCl''_6$
0.0000			38.80					
0.0009	38.66							
	38.66		38.66	38.60				
0.0022	38.20		38.20	38.04				
0.0030	37.94							
	37.94		37.94	37.82				
0.0045	37.34							
	37.36		37.35	37.36				
0.0091	35.80							
	35.80		35.80	35.89				
0.0114	34.97							
	35.01		34.99	35.07				
0.0151	33.73							
	33.77		33.75	33.88				
0.0226	31.43							
	31.50		31.46	31.48				
0.0302	29.29							
	29.36		29.32	29.32				
0.0452	25.48							
	25.44		25.46	25.57				
0.0910	17.19	17.08						
	17.15	17.08	17.12	17.24				
0.1850	10.20	10.07						
	10.17	10.06	10.25	9.75				
0.3714	6.35							
	6.35		6.35	5.94				
0.5142	5.41	5.34	5.37	5.37				
0.7386	4.78							
	4.68		4.73	4.52				
1.026	4.46	4.37	4.41	3.69		1153		
1.538	4.66	4.57	4.61	3.11	1023	1147	1283	1437
2.051	5.25	5.12	5.18	3.11		1361		
2.564	6.27	6.24	6.25	3.02		1247		
3.085	7.78		7.78	2.97	636	1098	1886	3221
3.718	8.16	.	8.16	2.91		1335		
5.0	19.38							
	19.38		19.38	2.74		837		
7.5	65.80							
	65.92		65.86	2.81		249		
10.0	141.3							
	141.4		141.35					
12.05	164.3		164.3					

Die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Löslichkeit ist in jedem Falle gleich der Summe der komplexen Ionen und komplexen Moleküle, mit anderen Worten, dissoziierte plus undissoziierte Menge.

Nehmen wir z. B. an, die komplexen Ionen bilden sich nach dem Schema

$$PbCl_2 + 2\,Cl' = PbCl_4'',$$

welche Reaktion umgekehrt so aufgefafst werden kann, als ob $PbCl_4''$ dissoziiert wäre zu $PbCl_2$ und 2 Cl', dann mufs die Gleichung bestehen

$$\frac{PbCl_2 \times Cl'^2}{PbCl''_4} = \text{konst.},$$

Cl' gesamt Chlorionen, $PbCl_4''$ Complexeionen. $PbCl_2$ aber ist an und für sich schon konstant, da es doch die undissoziierte Menge des Bleichlorids ist, und die Gleichung vereinfacht sich zu

$$\frac{Cl'^2}{PbCl''_4} = \text{konst.}$$

Wie viele Ionen sich wirklich mit $PbCl_2$ vereinigen, geht aus der Potenz der Menge der Chlorionen hervor, die dividiert durch die Menge der komplexen Ionen einen konstanten Wert ergiebt.

Beistehende Tabelle II zeigt die berechnete Konstante unter der Annahme, dafs zwei Chlorionen sich mit $PbCl_2$ verbinden und die Dissoziation der komplexen Moleküle (in diesem Fall H_2PbCl_4) gleich der der hinzugefügten Salzsäure.

Um die Art und Weise der Berechnung recht anschaulich zu machen, will ich dieselbe für eine Konzentration, nämlich 1.02 normal Salzsäure durchführen. Aus Tabelle II ergiebt sich die zugehörige gesamte Chlorionenkonzentration folgendermafsen

Chlorionen hinzugesetzt	0.8110
dem $PbCl^{\cdot}$ entsprechen	0.0012
dem $Pb^{\cdot\cdot}$ entsprechen 2 mal 0.0001	0.0002
Summe	0.8124

hiervon sind abzuziehen die Chlorionen, die zur Komplexenionen- und Komplexenmolekülbildung verbraucht werden, nämlich 2 mal 0.00072 also

$$0.81240 - 0.00144 = 0.81096 \text{ Gesamt-Chlorionen}$$

in der Lösung; gesamt Komplexemoleküle 0.00072 zu 79.2% dissoziert,[1] also aktive Masse in diesem Fall gleich 0.00057

$$\frac{\overline{0.811}^3}{0.00057} = 1153.$$

Von einer Konstanz der Werte ist wohl kaum zu reden, aber doch mit Ausnahme der zwei letzten Konzentrationen 5.0 und 7.5 sind dieselben von gleicher Gröfsenordnung. Die Schwierigkeit ist eben die, dafs man den Grad der Dissoziation der Komplexenmoleküle nicht kennt und daher keinen sicheren Wert für $PbCl_4''$ einsetzen kann. Bei den letzten Versuchen macht sich dies am meisten fühlbar und aufserdem ist durch die grofse Menge Salzsäure das Lösungsmittel ein anderes geworden, folglich die Verhältnisse ganz andere.

Rechnungen ausgeführt unter irgend welchen der anderen möglichen Annahmen, nämlich dafs Ionen $PbCl''_3$ oder $PbCl''_5$ oder $PbCl''_6$ sich bilden, mit oder ohne Berücksichtigung der Dissoziation, ergeben eine bedeutend schlechtere Übereinstimmung, wie man aus der Tabelle II sich leicht überzeugen kann. Es scheint demnach mit ziemlicher Sicherheit, dafs die Reaktion stattfindet nach dem Schema

$$PbCl_2 + 2Cl' = PbCl''_4.$$

Bleichlorid in Chlorkalium.

Tabelle III zeigt eine weniger gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Löslichkeiten. Dies rührt zum Teil gewifs daher, dafs die unvermeidlichen Versuchsfehler gröfser sind. Die Löslichkeit in Salzsäure wurde ja direkt durch Verdampfen und Wägen bestimmt. Bei Chlorkalium hingegen mufste filtriert und gewaschen werden, wodurch immerhin erstens mechanische Verluste entstehen und zweitens schwefelsaures Blei nicht ganz unlöslich in Wasser, angesäuert mit Schwefelsäure, ist. Allerdings war durch Schwefelwasserstoff kein Blei im Filtrat nachzuweisen. Die Abweichungen können aber auch zum Teil dadurch verursacht sein, dafs KCl schwächer dissoziiert als HCl und folglich die Dissoziation des ersteren stärker als die des zweiten modifiziert wird, durch die

---

[1] Angenommen ist das H_2PbCl_4 ebenso stark dissoziiert wie die hinzugefügte Salzsäure; für K_2PbCl_4 wie hinzugefügtes Chlorkalium.

Tabelle III.

Bleichlorid in Chlorkalium. Temperatur 25.20° C.

KCl normal	Löslichkeit in Millimol		Mittel	Löslichkeit berechnet	Konstante für addierte Chlorionen			
	Untersättigt	Übersättigt			$PbCl''_3$	$PbCl''_4$	$PbCl''_5$	$PbCl''_6$
0.0000			38.80					
0.001	38.33	38.32	38.32	38.54				
0.0025	37.87	37.84	37.85	38.04				
0.0049	37.03	37.04						
	36.98		37.02	37.73				
0.0099	35.30	35.27	35.28	35.76				
0.0200	32.15	32.18	32.16	32.72				
0.0599	22.60	22.64	22.62	23.25				
0.0999	16.90	16.90	16.90	17.02				
0.5006		7.40	7.40	5.39				
0.7018		7.38	7.38	4.84				
0.9991		4.90	4.90	3.86				
1.5018	4.81	4.86	4.83	3.34	740	1109	1215	1334
2.0024	5.55	5.57	5.56	3.09	578	1153		
3.0036	9.70	9.78	9.74	2.87	293	1034	1748	3470

Änderung der Konzentration der Chlorionen. Ebenso mufs ein Irrtum in der Konzentration der Chlorionen, die vom Bleichlorid herstammen, schwerer ins Gewicht fallen.

Das Löslichkeitsminimum befindet sich bei etwa 1.5 normal Chlorkalium, 0.5 normal höher als bei der Salzsäure. Das Gebiet, in dem sich unverkennbar Doppelmoleküle bilden, umfafst die drei letzten Konzentrationen 1.5, 2.0 und 3.0. Die Konstante ebenso berechnet wie bei der Salzsäure erlaubt analoge Schlüsse zu ziehen, dafs Ionen $PbCl''_4$ und Komplexemoleküle K_2PbCl_4 sich bilden (s. Tabelle III.)

Vergleich der Löslichkeiten in HCl und KCl.

Die Ergebnisse einer näheren Betrachtung der Tabelle IV, in der die Löslichkeiten (graphisch interpoliert wo nötig) in gleichen Konzentrationen der binären Elektrolyte angegeben, lassen sich zum Teil sehr schön im Lichte der Theorie erklären. Wie schon früher erwähnt, wirken bei der Löslichkeitsbeeinflufsung drei Faktoren, die Hydrolyse, die Bildung von komplexen Ionen und Molekülen und der Zusatz von Ionen gleicher Art mit schon vorhandenen. Die

Tabelle IV.

Normalgehalt	Löslichkeit von Bleichlorid in HCl	KCl	NH_4Cl
0.000	38.80	38.80	38.80
0.001	38.60	38.32	
0.0025	38.06	37.85	
0.005	37.14	36.99	
0.010	35.45	35.24	
0.020	32.13	32.16	
0.060	22.81	22.62	
0.10	16.47	16.90	
0.25	8.89	13.34	9.47
0.50	5.46	7.40	7.11
0.70	4.83	7.38	
1.0	4.45	4.90	4.35
1.5	4.62	4.83	
2.0	5.12	5.56	
3.0	7.54	9.78	

ersten zwei haben den Effekt die Löslichkeit zu steigern, letzterer hingegen dieselbe herabzudrücken.

Wie hinzugefügte Elektrolyte, die mit dem als Bodenkörper vorhandenen ein Ion gemeinsam haben, wirken, ist zu Anfang dieser Arbeit unter Theorie erläutert worden.

Das Grundprinzip, welches in Betracht kommt, ist, dafs die undissoziierte Menge des als Bodenkörper vorhandenen Elektrolyten konstant bleibt. Findet Hydrolyse statt, so werden von den OH'-Ionen des Wassers Bleiionen weggefangen, und um diese zu ersetzen, da $Pb^{\cdot\cdot} \times Cl'^2$ auch konstant, dissoziiert mehr von dem undissoziierten Bleichlorid, das dann wiederum ersetzt wird, indem Bodenkörper sich auflöst. Bilden sich komplexe Ionen und Moleküle, so wird gleichfalls von dem $PbCl_2$ verbraucht, welches zu ersetzen Bodenkörper in Lösung übergeht.

Es lassen sich drei Gebiete unterscheiden, die zwar nicht ganz scharf begrenzt, aber immerhin deutlich genug zu Tage treten. Bei den kleinsten Mengen des zugesetzten Elektrolyten (0.001 bis 0.01) ist die Löslichkeit des Bleichlorids in Salzsäure gröfser als im Chlorkalium, d. h. die Depression der Löslichkeit ist kleiner für erstere als letztere; das Gegenteil war zu erwarten, da doch Salzsäure erstens schon wegen ihrer gröfseren Dissoziation eine stärkere Wirkung haben mufs und zweitens keine Hydrolyse derselben sich entgegensetzen kann. Unter den günstigsten Umständen können die

in Frage kommenden Differenzen nicht sehr bedeutend sein und aus Tabelle III ist ersichtlich, daſs wegen unvermeidlicher Versuchsfehler (siehe S. 150) die Löslichkeiten zu klein ausgefallen sind; es ist lediglich aus diesem Grunde, meiner Ansicht nach, daſs die Resultate nicht ganz in Einklang sind mit der Theorie.

Ein Übergangsgebiet (0.020—0.06) zeigt Schwankungen, hier wären sicherlich so ziemlich gleiche Löslichkeiten zu erwarten. Von hier an ist die Differenz entschieden zu Gunsten der Theorie; wie vorauszusehen, sind die Löslichkeiten in KCl gröſser als in HCl.

Für die Deutung dieser Thatsache sei erinnert an das Verhalten des Sulfosalzes von Zinn. Bekanntlich ist das Alkalisalz der Sulfozinnsäure stabil, während die entsprechende Säure sich in Sulfid und Schwefelwasserstoff zersetzt. Ersteres bildet sich beim Lösen des Sulfids in Schwefelalkali; fügt man zu solch einer Lösung eine starke Säure, so bildet sich primär die Sulfosäure, die sich sofort spaltet wie eben angegeben und zwar hauptsächlich aus folgendem Grunde. Die Säure, die entsteht nach der Reaktion

$$Na_2SnS_3 + 2HCl = H_2SnS_3 + 2NaCl,$$

ist dissoziiert nach dem Schema

$$H_2SnS_3 = 2H^{\cdot} + SnS''_3$$
$$SnS''_3 = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3S''.$$

Da nun H˙-Ionen, die im groſsen Überschuſs hinzugesetzt, die aus der zweiten Stufe der Dissoziation entstandenen, wenn auch nur in minimalen Mengen vorhandenen Schwefelionen begierig wegfangen, so hat dieses die immer weitergehende Dissoziation, wegen des gestörten Gleichgewichts, zur Folge. Schwefelwasserstoff ist, wie bekannt, eine äuſserst schwache Säure, viel weniger dissoziiert wie seine einfachen Salze, daher die obige Wirkung.

Erst bei höheren Konzentrationen, wo die Dissoziation der Salzsäure und des Chlorkaliums bedeutend zurückgegangen ist, bilden sich die komplexen Verbindungen. In den verdünnteren Lösungen ist, wie aus den Leitfähigkeiten von Kohlrausch hervorgeht, Salzsäure stärker als Chlorkalium; bei höheren Konzentrationen aber, z. B. bei 3 normal, wo KCl zu etwa 68 % dissoziiert, während HCl nur zu 57 %, ist es umgekehrt, KCl stärker als HCl. Daraus folgt, analog wie bei der Sulfozinnsäure, das HCl der komplexen Molekülebildung stärker entgegen wirkt, als KCl und zwar, weil die H˙-Ionen mehr Cl′-Ionen wegfangen und so nicht gestatten, daſs in dem-

selben Mafse, bei gleicher Konzentration von HCl oder KCl, sich $PbCl''_4$-Ionen bilden. Mit anderen Worten, die Cl'-Ionen, die man betrachten kann als entstanden durch die Dissoziation der $PbCl''_4$-Ionen werden bis zu einem gewissen Grade addiert, d. h. bis das Gleichgewicht zwischen dissoziierter und undissoziierter Menge des hinzugefügten Elektrolyten sich hergestellt hat, wodurch das andere Gleichgewicht zwischen $PbCl''_4$ und Cl' gestört wird. Da nun die Menge von undissoziiertem HCl gröfser als KCl, addiert ersteres mehr Cl'-Ionen, die zu ersetzen $PbCl''_4$ sich weitgehender dissoziieren mufs. Dieses erklärt zugleich das Höherliegen des Löslichkeitsminimum bei KCl als bei HCl und die gröfsere Differenz zwischen berechneter und gefundener Löslichkeit bei etwa 3 normal für KCl als HCl. Denn was das Löslichkeitsminimum betrifft, liegt das in dem Gebiet, wo Salzsäure gerade noch stärker als Chlorkalium, also KCl dem Bilden von komplexen Ionen stärker entgegen wirkt; bei etwas höheren Konzentrationen, besonders bei 3 normal, ist es umgekehrt.

Da die Konstanten berechnet sind für die Dissoziation der komplexen Ionen $PbCl''_4$, die sowohl in der Salzsäure als in der Chlorkaliumlösung auftreten müssen, so mufs sie für beide Lösungen gleich grofs sein. Dafs sich überhaupt in jedem Falle eine Konstante ergiebt und dafs die Konstante, trotz des ziemlich verschiedenen Einflusses der Salzsäure und des Chlorkaliums auf die Löslichkeit, in beiden Fällen dieselbe ist, kann als strenger Beweis für die Richtigkeit der oben gemachten Annahmen über die Dissoziation des Bleichlorids angesehen werden. Es kommt noch hinzu, dafs sich daraus ein so niedriger Wert (0.00239) für die Konzentration des undissoziierten Bleichlorids ergiebt, wie er mit der Annahme einfacher Dissoziation nicht folgt, der aber notwendig, um das tiefe Löslichkeitsminimum zu erklären.

Folgende Dissoziationswerte, erhalten indem einfache Dissoziation in drei Ionen angenommen wird, stimmen ganz roh der Gröfsenordnung nach, dienen aber als eine weitere Bestätigung des eben vorgeführten.

Konzentration 0.0388 Mol pro Liter		
	Bleichlorid nach Leitfähigkeit[1] von FRANKE	66 %
	„ „ NOYES	73 „
	Bleinitrat nach Leitfähigkeit[1] von FRANKE	69 „
	Bleinitrat nach Gefrierpunkt vom Verfasser	71 „

[1] Als äquivalente Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung wurde einfach die bei der gröfsten Verdünnung ($v = 1024$) gemessene angenommen.

Bleichlorid in Chlorammonium.

Einige Versuche mit Chlorammonium, interpoliert auf gleiche Konzentration wie für HCl und KCl, ergaben, bei den zwei ersten Konzentrationen (Tabelle IV), Löslichkeiten die zwischen denen für HCl und KCl liegen. Für 1.0 normal ist die Depression etwas gröfser als bei HCl.

Hydrolyse von Bleichlorid.

Schon die Thatsache, dafs die Löslichkeit des Bleichlorids in den verschiedenen Salzsäuren sehr allmählich abnimmt, deutet auf die Möglichkeit einer nur geringen Hydrolyse in der gesättigten wässerigen Lösung. Um hierüber etwas genaueren Aufschlufs zu erhalten, wurden einige Löslichkeitsversuche in einem Gemisch von KCl und HCl ausgeführt. Da in diesen Lösungen KCl in grofsem Überschufs, kann man die Dissoziation schätzungsweise berechnen, indem man die Gesamtkonzentration als KCl betrachtet und verfährt wie angegeben auf Seite 147.

Gesamt-konzentration	Löslichkeit		Differenz	Prozent von interpolierter Löslichkeit
	gefunden	interpoliert aus Tabelle III		
KCl = 0.0599 HCl = 0.0085 0.0684	21.12	21.40	0.28	1.3
KCl = 0.0999 HCl = 0.0082 0.1081	16.06	16.80	0.74	4.4

In diesen Lösungen ist die etwa vorhandene Hydrolyse verdrängt durch die Gegenwart der Wasserstoffionen der Säure, also mufs die gefundene Löslichkeit, wenn Hydrolyse vorhanden war, kleiner sein als die aus Tabelle III interpolierte, wobei alle hinzugefügte Chlorionen als von KCl herrührend betrachtet sind. Wie aus obiger Tabelle zu sehen, ist die gefundene Löslichkeit thatsächlich kleiner. Die Differenz in Prozenten umgerechnet, giebt die prozentische Hydrolyse, bei einer Konzentration von 21.4 Millimol pro Liter zu 1.3 bei 16.8 Millimol zu 4.4. Dieses sind aber Maximal-

werte, weil doch die Salzsäure in Wirklichkeit etwas stärker dissoziiert als Chlorkalium und in der Berechnung wird die Salzsäure einfach als eben so viel Chlorkalium genommen.

Da nun die Hydrolyse mit zunehmender Konzentration abnimmt, folgt, dafs in der gesättigten Lösung (38.80 Millimol pro Liter) die hydrolytische Spaltung recht gering sein mufs. Dafs sie recht gering sein und doch die saure Reaktion gegen Lackmus verursachen kann, geht aus der Beobachtung von Ley[1] beim Zinksulfat hervor. Er fand, dafs bei der Verdünnung 16, wo seine Messungen eine Hydrolyse von etwa 0.03 % ergaben, die Lösung schwach aber deutlich erkennbar sauer reagiert, gegen empfindliche Lackmustinktur.

Ley behauptet, dafs beim Zusatz z. B. von KCl die saure Reaktion des Bleichlorids verschwindet, mit anderen Worten, die Hydrolyse wird auch durch ein Salz verdrängt. Ich fand nun, dafs eine Lösung von 0.1 normal KCl gesättigt mit Bleichlorid immer noch sehr merklich sauer reagiert; allerdings bei einer Lösung von KCl gleich 3 normal konnte ich eine saure Reaktion nicht mehr wahrnehmen mit dem benutzten Lackmuspapier. Bleibromid zur Sättigung in 0.5 normal KBr gelöst, gab eine gerade noch merkbare saure Reaktion. Das verwendete Wasser sowohl wie die Lösungen von KCl und KBr gaben keine saure Reaktion.

Es scheint vielmehr, als ob vielfach die Hydrolyse überschätzt worden ist. Es hat sich nämlich in jüngster Zeit herausgestellt, dafs stark alkalisch reagierende Salze, wie z. B. Natriumkarbonat und Natriumhypochlorit, trotzdem nur minimal hydrolytisch gespalten sind. Nach Bredig[2] ist die Hydrolyse von NaClO bei 0° C. vermittelst der Leitfähigkeitsmethode gemessen verschwindend klein, und die der kohlensauren Salze (l. c. 37) in den gewöhnlichen Verdünnungen beträgt nur einige Prozente. Long[3] fand für Bleinitrat, annähernd berechnet, eine Hydrolyse von 0.1 %.

Wir sind also durch die Ergebnisse der Löslichkeitsversuche zu den Schlufs gezwungen, dafs bei den in Betracht kommenden Verdünnungen die Hydrolyse keine merklich beeinflussende Rolle spielt.

Wie schon früher erwähnt, hat Fernau seine abnormen Werte für Leitfähigkeit, elektromotorische Kraft und Gefrierpunkte, dadurch

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **2** (1897), 2194.
[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **6**, 23.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **22**, 140.

zu erklären versucht, dafs er annahm, dafs dieselben verursacht wären durch Hydrolyse. Nun sind die Verdünnungen, bei denen dieses abnorme Verhalten am augenfälligsten ist, unterhalb der bei Löslichkeitsversuchen zu erhaltenden. Bei diesen aber kann schon Hydrolyse eine Rolle spielen. Dafs Hydrolyse aber nicht die alleinige Ursache der Störung ist, scheint aus folgendem hervorzugehen. Betrachten wir die Konzentrationskette, in der Bleiamalgam als Elektrode dient

$$\text{I} \quad Pb \mid \underset{c_1}{PbCl_2} \mid \underset{c_2}{PbCl_2} \mid Pb$$

c_1	c_2	Π_1	Differenz
$^1/_{18}$	$^1/_{72}$	0.0206	
			0.0032
$^1/_{72}$	$^1/_{288}$	0.0238	
			0.0132
$^1/_{288}$	$^1/_{1152}$	0.0370	

Für das gleiche Konzentrationsgefälle 1:4 nimmt bei steigender Verdünnung Π (die elektromotorische Kraft) stark zu. Verhielte sich Blei normal, so müfste Π konstant bleiben. Ähnlich ist der Fall bei der Kette

$$\text{II} \quad HgHgCl \mid PbCl_2 \mid PbCl_2 \mid HgClHg,$$

wo konstante Quecksilberkalomelelektroden angewandt wurden

c_1	c_2	Π_2	Differenz
$^1/_{18}$	$^1/_{72}$	0.0221	
			0.0035
$^1/_{72}$	$^1/_{288}$	0.0256	
			0.0124
$^1/_{288}$	$^1/_{1152}$	0.0380	

Bemerkenswert ist aber, dafs die Differenz (0.0132) zwischen Π_1 für die beiden letzten Konzentrationen in Kette I gröfser als die Differenz (0.0124) bei denselben Konzentrationen in Kette II. Dies deutet auf eine Störung an den Bleiamalgamelektroden hin, die vermutlich in einer dort stattfindenden Superoxydbildung zu suchen ist.

Infolge eines Versehens hat FERNAU v (die Verdünnung in Äquivalenten) für die gesättigte Lösung von Bleichlorid bei 25° C., zu 18 berechnet, anstatt 13, welches zur Folge hat, dafs seine Gefrierpunkts-Tabelle sich etwas anders gestaltet und die Ergebnisse nicht ganz so abnorm ausfallen.[1]

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 17 (1898), 334.

nach FERNAU Normal-gehalt	Normal-gehalt korrigiert	Δ	nach FERNAU $\frac{k'}{k}$	korrigiert $\frac{k'}{k}$
$^1/_{1152}$	$^1/_{832}$	0.004	4.86	3.60
$^1/_{288}$	$^1/_{208}$	0.014	4.27	3.15
$^1/_{180}$	$^1/_{130}$	0.017	3.34	2.36
$^1/_{90}$	$^1/_{65}$	0.035	3.24	2.42
$^1/_{72}$	$^1/_{52}$	0.037	2.82	2.06

$k = 18.5$ $m = 277.8$

$k' = \frac{m\,\Delta}{p}$ p = Gramm in 100 ccm Lösungsmittel.

Δ = Gefrierpunktserniedrigung.

$\frac{k'}{k}$ = Teilmoleküle.

Für die Konzentrationsketten ist dies ohne Belang, da es dort weniger auf die absolute Konzentration wie auf das Konzentrations-Gefälle ankommt.

Versuche mit Bleibromid und Bleijodid.

Löslichkeitsversuche mit Bleibromid in Kaliumbromidlösung und Bleijodid in Kaliumjodidlösung ergaben, aus nicht erklärlichen Gründen, keine übereinstimmenden Werte. Möglicher Weise hängt es mit der Bestimmungsmethode des Bleies, die dieselbe ist wie beim Chlorid, zusammen, die in diesen Fällen nicht anwendbar sein dürfte. Beim Jodid scheiden sich natürlich grofse Mengen freien Jods ab und auch etwas Schwefel, die erst durch starkes und langes Erhitzen zum Verdampfen gebracht werden können. Beim Bromid ist auffallend, dafs das Blei beim Eindampfen mit Schwefelsäure zum Teil als Bleibromid ausfällt und sich hartnäckig sträubt, gegen Umwandlung in Sulfat durch die konzentrierte Säure; erst bei der Temperatur des Zersetzens der Schwefelsäure gelingt dieses.

Das angewandte Bleibromid wurde aus käuflich reinem Bleinitrat und Kaliumbromid, in äquivalenten Mengen, hergestellt. Ebenso das Bleijodid aus Bleinitrat und Kaliumjodid. Da beide Salze ($PbBr_2$ und PbJ_2) so schwer löslich wurden dieselben, um sie

rein zu erhalten, anstatt umzukrystallisieren, einfach wiederholt mit reinem Wasser ausgelaugt und dann auf einem Filter ausgewaschen.

Das verwendete Kaliumbromid bei den Löslichkeitsversuchen enthielt höchstens eine Spur Kohlensäure, sonst war es rein nach KRAUCH;[1] das Kaliumjodid enthielt Spuren von Chlorid, Bromid und Jodat.

Die Löslichkeiten in reinem Wasser, bestimmt ebenso wie beim Bleichlorid in Chlorkaliumlösung, ergaben die Werte folgender Tabelle. Beim Bromid wurden 49.95 ccm abpipettiert und beim Jodid 100.4 ccm.

Temperatur korrigiert 25.20° C.

Salz	Löslichkeit in Millimol pro Liter		
	untersättigt	übersättigt	Mittel
$PbBr_2$	26.25	26.29	
	26.31		26.28
PbJ_2	1.58	1.58	1.58

Dissoziation des Bleibromids und Bleijodids.

Analog wie beim Bleichlorid kann man die Dissoziation des Bleibromids in der gesättigten, wässerigen Lösung berechnen, indem man wieder die Teilmoleküle interpoliert aus der Gefrierpunktstabelle (S. 138) für Bleinitrat und die Dissoziation von NaCl und KCl hinzuzieht.

Es berechnen sich demnach $PbBr_2 = 0.00106$, $PbBr^{\cdot} = 0.00919$, $Pb^{\cdot\cdot} = 0.01603$ und $Br' = 0.04125$ Mol im Liter; folglich $PbBr^{\cdot} \times Br' = 0.0003790 = K_{Br}$, $Pb^{\cdot\cdot} \times Br'^2 = 0.00002727 = K_{1Br}$.

Aus diesen Konstanten ist ohne weiteres ersichtlich, dafs die erste Stufe der Dissoziation weitergehend ist als die zweite, ebenso wie beim Chlorid.

Für Bleijodid, da die gesättigte Lösung so sehr verdünnt, kann man wohl annehmen, dafs dasselbe so gut wie vollständig dissoziert ist und zwar nach dem Schema

$$PbJ_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2J'.$$

[1] KRAUCH, Prüfung chemischer Reagentien.

Löslichkeit einiger Bleisalze bei Zusatz lauter verschiedener Ionen.

Um möglicher Weise weiteren Aufschlufs über die Hydrolyse der Bleisalze zu erhalten, wurden Löslichkeiten der drei, Bleichlorid, Bleibromid und Bleijodid, bestimmt unter Zusatz von Salpetersäure. Man dachte sich die Sache so, ist die Hydrolyse beträchtlich, so mufs, indem die Säure dieselbe verdrängt, bei nicht zu grofsem Zusatz von Säure, die Löslichkeit abnehmen anstatt zunehmen, wie es die Theorie sonst verlangt. Nun hat sich herausgestellt, dafs auch bei einem so geringen Zusatz von HNO_3 wie 0.001 normal, noch immer eine Zunahme stattfindet. Also demnach kann die Hydrolyse bei den in Betracht kommenden Konzentrationen nicht erheblich sein (siehe S. 155). Dafs sie nicht erheblich beim Bleichlorid ist, wisssen wir schon aus früheren Versuchen.

Nebenbei haben sich einige Resultate von Interesse ergeben, die im folgenden angegeben werden sollen.

Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung bei lauter verschiedenen Ionen.

Noyes[1] hat theoretisch gezeigt, und experimentell geprüft, dafs die Löslichkeit eines Salzes zunehmen mufs, wenn ein Elektrolyt hinzugefügt wird, welcher keine Ionen gemeinsam mit ersteren hat. Wie bei gleichionigen Elektrolyten, so gilt auch hier der Satz von der Konstanz der undissoziierten Menge

Zum Zweck der Erläuterung wollen wir gleich zu einem konkreten Beispiel übergehen, nämlich Bleichlorid in Salpetersäure. In der reinen Bleilösung sind vorhanden, im Gleichgewicht, $PbCl_2$ undissoziiert und Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$, $PbCl^{\cdot}$ und Cl'. Fügen wir Säure in Form von $H^{\cdot}$ und NO'_3-Ionen hinzu, so können bestimmte Mengen von HCl, $PbNO^{\cdot}_3$ und $Pb(NO_3)_2$ entstehen, d. h. Cl' und NO'_3-Ionen werden weggefangen und somit das Gleichgewicht gestört. Um dieses wieder herzustellen, da doch $Pb^{\cdot\cdot} \times Cl'^2 = K_1$ und $PbCl^{\cdot} \times Cl' = K$, dissoziiert sich mehr $PbCl_2$ und da wiederum dieses undissoziierte Bleichlorid konstant bleiben mufs, mufs Bodenkörper in Lösung übergehen. Mit anderen Worten, die Löslichkeit des als Bodenkörper vorhandenen Salzes nimmt zu, und zwar um so stärker, je mehr von den erst vorhandenen Ionen durch hinzugefügte addiert werden. Dieses Addieren hingegen kann nicht unbegrenzt stattfinden, weil ihm ein Ziel gesteckt wird durch die

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **6** (1890), 262.

neu hinzukommenden Gleichgewichte (Dissoziationskonstante) $\frac{H^{\cdot} \times Cl'}{HCl}$ $=$ konst., $\frac{Pb^{\cdot\cdot} \times (NO'_3)^2}{Pb(NO_3)_2}$ = konst. und $\frac{Pb^{\cdot\cdot} \times NO'_3}{PbNO^{\cdot}_3}$ = konst. wo immer die Gesamtkonzentration der in Betracht kommenden Ionen zu nehmen sind. Es ist zugleich ersichtlich, dafs die Löslichkeitszunahme um so gröfser, je stärker die Neigung der hinzukommenden Ionen ist, sich mit schon vorhandenen zu vereinigen, weil dadurch die Menge des undissoziierten Anteils bei irgend einem der Dissoziationsgleichgewichte vergröfsert wird, welches doch die Ursache der Löslichkeitszunahme ist. In dem eben betrachteten Fall wird der Einflufs der Salzsäure nur noch gering sein, da dieselbe eine so starke Säure ist.

Versuche.

Die Löslichkeiten wurden ermittelt in drei Konzentrationen von Salpetersäure und in einem Gemisch von Salpetersäure und Kaliumnitrat.

(Siehe Tabelle, S. 162.)

Beim Bleichlorid zeigt sich, dafs die Zunahme der Löslichkeit proportional dem hinzugefügten Elektrolyten ist. Dieses ist nicht der Fall beim Bleibromid noch Bleijodid, sondern es zeigt sich bei beiden ein ausgeprägter Gang; die Zunahme steigt langsamer als die Konzentration des zugesetzten Elektrolyten.

Lenken wir unsere Aufmerksamkeit zuerst auf das Verhalten des Bleichlorids. Wie schon erwähnt, kommen hauptsächlich zwei Dissoziationskonstante bei dieser Löslichkeitszunahme in Betracht, nämlich $\frac{Pb^{\cdot\cdot} \times (NO'_3)^2}{Pb(NO_3)_2}$ = konst., $\frac{Pb^{\cdot} \times NO'_3}{PbNO^{\cdot}_3}$ = konst. Da nun der Gesamtgehalt an Blei verhältnismäfsig sich wenig ändert gegen den der gesättigten wässerigen Lösung, können wir, in erster Annäherung, die Menge der Bleiionen vor und nach dem Zusatz, als unverändert annehmen und es folgt sodann, indem man Pb$^{\cdot}$ in die Konstante hineinsetzt,

$$Pb(NO_3)_2 = \frac{(NO'_3)^2}{\text{konst.}}$$

$$PbNO^{\cdot}_3 = \frac{NO'_3}{\text{konst.}}$$

Und weiter, da die Erhöhung der Löslichkeit hauptsächlich daher rührt, dafs durch NO'_3-Ionen Bleiionen weggefangen werden, so

Salz	HNO_3 normal	Millimol Löslichkeitszunahme gefunden	gefunden HNO_3	$K_{NO_3} = \frac{Pb^{\cdot\cdot} \times NO'_3}{PbNO'_3}$	$PbNO'_3$ berechnet $K_{NO_3} = 0.28$	Löslichkeit in Wasser	Mol $Pb^{\cdot\cdot}$ in Wasser
$PbCl_2$	0.001	0.07	0.07	0.28	0.08	38.80	0.01946
	0.01	0.91	0.09	0.21	0.85		
	0.051	4.12	0.08	0.24	4.31		
	KNO_3 = 0.04 HNO_3 = 0.01 0.05	4.56	0.09	0.21 im Mittel 0.23	4.23		
$PbBr_2$	0.001	0.31	0.31		0.07	26.28	0.01603
	0.01	1.07	0.11		0.70		
	0.051	3.76	0.07		3.55		
	KNO_3 = 0.04 HNO_3 = 0.01 0.05	3.97	0.08		3.48		
PbJ_2	0.001	0.07	0.07		0.01	1.58	0.00158
	0.01	0.26	0.03		0.07		
	0.051	0.65	0.01		0.35		
	KNO_3 = 0.04 HNO_3 = 0.01 0.05	0.65	0.01		0.34		

müfste, falls dieselben addiert werden, zu neutralem $Pb(NO_3)_2$, die Löslichkeitszunahme proportional dem Quadrat der NO'_3-Ionen sein, werden sie hingegen zu $PbNO^{\cdot}_3$ addiert, so mufs die Zunahme proportional den NO'_3-Ionen sein. Also folgt, da die Löslichkeit des Bleichlorids, bei den obigen Konzentrationen des hinzugefügten Elektrolyten, proportional den NO'_3-Ionen ist, dafs diese Löslichkeitszunahme im wesentlichen daher rührt, dafs sich die Ionen $PbNO^{\cdot}_3$ bilden.

Berechnen wir die Konstante nach der Gleichung $K_{NO_3} = \frac{Pb^{\cdot\cdot} \times NO'_3}{PbNO^{\cdot}_3}$, so erhalten wir Werte, die eine ziemlich gute Übereinstimmung zeigen, wenn wir bedenken, dafs die Berechnung keine exakte, sondern nur eine annähernde ist. Nehmen wir von diesen Werten das Mittel und berechnen umgekehrt $PbNO^{\cdot}_3$, so ergeben sich Löslichkeitszunahmen, die ziemlich mit den gefundenen zusammen fallen, die Abweichungen sind mal in dem einen Sinn mal in dem anderen.

Dafs sich Bleibromid und Bleijodid anders verhalten, d. h. dafs die Löslichkeitszunahme mit Bleichlorid verglichen, eine anomale, erhellt aus den prozentischen Zunahmen:

	Normal: HNO_3	0.001	0.01	0.051
Prozentische Zunahme der Löslichkeit	$PbCl_2$	0.18	2.52	10.62
	$PbBr_2$	1.18	4.07	14.31
	PbJ_2	4.43	16.45	41.13

und der Berechnung der Löslichkeitszunahme ($PbNO^{\cdot}_3$) für Bleibromid und Bleijodid nach der Gleichung $PbNO^{\cdot}_3 = \frac{Pb^{\cdot\cdot} \times NO'_3}{K_{NO_3}}$ indem wir K_{NO_3}, im Mittel gleich 0.23 aus der Zunahme von Bleichlorid berechnet, benutzen. Die so berechneten Werte sind in jedem Fall kleiner als die gefundenen (siehe Tabelle S. 162). Sie sind aufserdem Maximalwerte, da die Mengen $Pb^{\cdot\cdot}$ und NO'_3-Ionen in Wirklichkeit kleiner sind als angenommen. Die $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen können nicht vollständig durch Dissoziation ersetzt werden, denn es entstehen zugleich neue Cl'-Ionen und damit $Pb^{\cdot\cdot} \times Cl'^2 = K$, d. h. um den Wert für K wieder zu erreichen, können nicht so viele neue $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen hinzukommen als weggefangen wurden. Die NO'_3-Ionen können, wenn die Säure nicht so wie so schon vollkommen dissoziiert, ersetzt werden durch weiteres Dissoziieren derselben, folglich ändern diese sich wenig bei normalen Verhältnissen. Nun ist höchst auffallend, dafs bei Bleibromid und Bleijodid das Ver-

hältnis, gefundene Löslichkeitszunahme zu hinzugefügter Salpetersäure, mit zunehmender Konzentration von letzterer abnimmt. Es scheint, als ob aus irgend einem Grunde die Dissoziation der Säure bedeutend zurück gedrängt würde, die aktive Menge (NO'_3-Ionen) verkleinert, und zwar in einem viel gröfseren Mafse als allein durch Konzentrationszunahme bedingt sein könnte. Die angenommene Menge von NO'_3-Ionen ist wegen des eben Angeführten zu grofs.

Diese annähernde Berechnung ist beim Bleijodid am ungenauesten, da die Anfangs-Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen schon so klein ist. Immerhin wären die genauen Konzentrationen von $Pb^{\cdot\cdot}$ und NO'_3 nach Zusatz bekannt, so müfste die Differenz zwischen berechnet und gefunden noch gröfser sein, d. h. die Löslichkeitszunahme noch abnormer.

Die trotzdem noch bestehende entschiedene Differenz zwischen berechnet und gefunden, läfst sich am einfachsten erklären durch die Bildung von komplexen Verbindungen. Denn wenn dieselbe von der Bildung von $Pb(NO_3)_2$ herrührte, müfste die Löslichkeitserhöhung proportional dem Quadrat von NO'_3-Ionen sein, und abgesehen davon sind die Konzentrationen von NO'_3 etwa dieselben wie beim Chlorid, also kann sich $Pb(NO_3)_2$ nicht gebildet haben wegen Steigerung der Konzentration von NO'_3. Dafs Bleijodid die Neigung zum Komplexbilden in weit stärkerem Mafse besitzt als Bleichlorid, ist eine bekannte Thatsache, dafs Bleibromid eine Zwischenstellung einnimmt, ist aus Analogiegründen zu erwarten, und thatsächlich ist die Differenz verhältnismäfsig gröfser beim Jodid als beim Bromid. Beim Bleichlorid spielen die komplexen Verbindungen keine merkliche Rolle, wenn überhaupt solche entstehen bei der grofsen Verdünnung der sich bildenden $PbNO^{\cdot}_3$-Ionen; es fordert wegen seiner geringeren Neigung zum Komplexbilden eine gröfsere Konzentration von $PbNO^{\cdot}_3$, damit Vereinigung stattfindet. Noyes hat allerdings bei einer Konzentration von 0.1 molekular Bleinitrat eine Steigerung der Löslichkeit des Bleichlorids von 38.85 Millimol auf 41.6 gefunden, die er durch die Bildung von komplexen Verbindungen erklärt. Bei obigen Versuchen mit HNO_3 kann aber unmöglich sich in entsprechendem Mafse Bleinitrat bilden; würde man Bleinitrat genügend verdünnt anwenden, so würde es wohl auch eine Verminderung bedingen, wie Noyes und Woodworth[1] beim Bleijodid gefunden haben, indem sie Konzentrationen von etwa 0.001 und 0.002 molekular benutzten.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 156.

Die einfachste und wahrscheinlichste komplexe Verbindung die entstehen könnte, wäre z. B. beim Bleibromid die folgende: erst bilden sich

$$Pb^{\cdot\cdot} + NO'_3 = PbNO^{\cdot}_3,$$

dann $PbNO^{\cdot}_3 + PbBr_2 = PbBr_2.PbNO^{\cdot}_3$, die man entstanden denken könnte von $PbBr_2.Pb(NO_3)_2$ dissoziiert zu $(PbBr_2.PbNO_3 + NO^{\cdot}_3)$. Sicheres kann bis jetzt hierüber nichts ausgesagt werden.

Dafs die Löslichkeit von Bleichlorid und Bleibromid in der Lösung $0.04\ KNO_3 + 0.01\ HNO_3$ etwas gröfser als in $0.051\ HNO_3$, rührt hauptsächlich daher, dafs bei ersterem KCl schwächer dissoziiert als HCl, d. h. die Dissoziationskonstante $\frac{K^{\cdot} \times Cl'}{KCl} = \text{konst.}$ spielt hier eine Rolle, weil sich merkliche Mengen von undissoziiertem KCl bilden; analog ist es mit KBr und HBr beimBleibromid; beim Bleijodid fällt dieser Unterschied zwischen KJ und HJ weg, wegen der grofsen Verdünnung.

Zusammenfassung.

Als Hauptergebnis dieser Untersuchung wäre anzuführen, die Feststellung der stufenweisen Dissoziation. Die Dissoziation des Bleichlorids folgt nicht dem Schema $PbCl_2 = Pb^{\cdot\cdot} + 2\ Cl'$, sondern dem Schema

$$PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$$
$$PbCl^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$$

und zwar ist die der ersten Stufe stärker als die der zweiten, es herrscht ein gewisses Widerstreben gegen die Aufnahme einer zweiten Ladung. Ohne diese stufenweise Dissoziation läfst sich das tiefe Löslichkeitsminimum nicht erklären, denn alle Bestimmungen des Grades der Dissoziation unter Vernachlässigung derselben ergeben Werte für die undissoziierte Menge, die weit gröfser als die kleinste Löslichkeit.

Die Dissoziation der ersten Stufe verhält sich etwa wie die eines binären einwertigen Salzes, z. B. KCl oder NaCl von entsprechender Konzentration und gehorcht also dem allgemeinen Satze, dafs binäre einwertige Salze nahe gleich dissoziiert sind.

Die Richtigkeit der gemachten Annahmen bei den Berechnungen ist bewiesen durch die Thatsache, dafs bei mittleren Konzentrationen von hinzugefügtem HCl oder KCl, die Löslichkeit um den berechneten Betrag zurückgedrängt wird.

Bei höheren Konzentrationen von hinzugefügtem KCl bildet sich ein komplexes Salz K_2PbCl_4, das dissoziert zum Teil in K· und $PbCl''_4$-Ionen; bei HCl analog eine Säure H_2PbCl_4, die dissoziiert zum Teil in H· und $PbCl''_4$-Ionen. Entsprechend dem Umstande, dafs bei höheren Konzentrationen die Dissoziation des KCl stärker als die der HCl, überwiegt die Bildung des komplexen Salzes die der komplexen Säure.

Beim Bleichlorid, wie bei anderen starken Elektrolyten, gilt das Massenwirkungsgesetz nicht für die Dissoziation, wohl aber für die Beeinflussung der Löslichkeit durch hinzugefügte Ionen.

Die gesättigte wässerige Lösung von Bleichlorid (38.80 Millimol pro Liter bei 25.20° C.) ist zu 93.8% dissoziiert, d. h. 6.2% undissoziiert. Die Dissoziation erfolgt zu 50.1% in Bleiionen (Pb··) und zu 43.7% in Ionen PbCl·.

Hydrolyse spielt bei den in Betracht kommenden Konzentrationen eine untergeordnete Rolle.

Die Erhöhung der Löslichkeit, durch Zusatz von nicht zu beträchtlichen Mengen fremder Säure oder fremden Salzes entspricht der Annahme, dafs dabei die Bleiionen weggefangen werden, hauptsächlich unter Bildung halb dissoziierter Ionen, wie z. B. $PbNO_3^·$.

Die abnorme Löslichkeitszunahme läfst sich vermutlich zurückführen auf die Bildung von komplexen Verbindungen von Bleihalogen mit Bleinitrationen ($PbNO_3^·$), die beim Jodid stärker als beim Bromid ist, beim Chlorid verschwindend.

Unerklärt bleibt beim Bleibromid und Bleijodid die Abnahme des Verhältnisses $\frac{\text{Löslichkeitszunahme}}{\text{Salpetersäure}}$ mit der Zunahme der hinzugefügten Salpetersäure.

Vorstehende Untersuchung wurde im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen, auf Veranlassung der Herren Prof. Dr. W. Nernst und Prof. Dr. G. Bodländer, ausgeführt. Ich ergreife gerne die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern zu danken für das unermüdliche Wohlwollen, durch welches sie meine Arbeit förderten. Ebenso fühle ich mich den Herren Dr. Dolezalek und Dr. Coehn, die mir vielfach mit Rat beistanden, zu Dank verpflichtet.

Göttingen, Institut für phys. Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1900.

Die elektrische Anlage des chemischen Laboratoriums der Bergakademie zu Clausthal.

Von

F. W. Küster.

Mit 7 Figuren im Text.

Ein jedes Laboratium, mag es nun der wissenschaftlichen Forschung, oder dem Unterricht, oder der praktischen Arbeit gewidmet sein, bedarf heutigen Tages dringend einer mehr oder weniger ausgedehnten elektrischen Anlage. Wenn nun auch schon des öftern derartige Anlagen beschrieben worden sind, so ist es vielleicht doch nicht überflüssig, auch die Einrichtungen zu schildern, welche vor nunmehr einem Jahre im Laboratorium der Bergakademie zu Clausthal getroffen wurden und welche sich trotz vielseitigster Inanspruchnahme durch zwei Semester auf das trefflichste bewährt haben.

Bei der Ausarbeitung des Planes der Anlage war zu berücksichtigen, dafs von der städtischen Zentrale Gleichstrom von 15 Ampère und 110 resp. 220 Volt (Dreileitersystem) bezogen werden konnte, dafs ein Raum für Aufstellung einer gröfseren Batterie nicht vorhanden war, dafs die Batterie ohne Energievergeudung sowohl die kleinen Ströme kleiner Spannung für den täglichen Bedarf des Laboratoriums (Elektroanalyse, Präparate) als auch die starken Ströme für die elektrischen Öfen liefern sollte, und schliefslich — dafs das Ganze nicht allzu viel kosten sollte.

Durch die Spannung des zur Verfügung stehenden Ladestromes war unter Berücksichtigung des Grundsatzes: Keine Energievergeudung! die Zahl der Zellen innerhalb gewisser Grenzen vorgeschrieben. Um die Zellen weiter möglichst weitgehend rationell zu verschiedenen Spannungen kombinieren zu können, muss die Zahl der Zellen sich darstellen als Produkt einer Potenz von 2 und der Zahl, welche

durch die verlangte kleinste Spannung gegeben ist. Als kleinste Spannung wurde 6 Volt angenommen,[1] das sind 3 Zellen, so dafs die zu verwendende Zahl der Zellen sich zu $3 \cdot 2^4 = 48$ Zellen berechnet. Diese Zahl erweist sich denn auch in der That nicht nur für Ladung und Entladung als eine sehr günstige, sie gestattet auch bei absolut gleichmässiger Inanspruchnahme aller Zellen durch weitgehende Änderung der Kombinationen sehr verschiedene Spannungen herzustellen.

Zum Zwecke der Ladung werden alle 48 Zellen hinter einander geschaltet, der Ladestrom hat dann nur eine Überspannung von 110—96 = 14 Volt, so dafs es nur bei ziemlich stark entladener Batterie erforderlich ist, etwas Widerstand einzuschalten, sehr bald aber steigt die Gegenspannung so weit, dafs auch der letzte Widerstand entfernt werden kann, ohne dafs der maximale Ladestrom von 15 Ampère überschritten wird. Er kommt also auch wirklich alle der Zentrale bezahlte Energie der Ladung zu gute, was sehr zu beachten ist; denn ich habe einmal eine Einrichtung in einem Universitätslaboratorium gesehen, wo die Hälfte, ja bei dem oft nötig werdenden Nachladen einzelner Zellen auch 90% der teuer bezahlten elektrischen Energie im Vorschaltwiderstande blieb und den im Sommer so schon unangenehm heifsen Raum kräftig heizte.

Für jede der 48 hinter einander liegenden Zellen sind also vom Ladestrom 110 : 48 = 2,3 Volt[2] zur Verfügung. Wenn die Zellen ziemlich aufgeladen sind, wird deshalb durch die vergröfserte Gegenspannung der Strom sehr klein, was bekanntlich für seine möglichst vollständige Ausnutzung sehr vorteilhaft ist. Ist die Aufladung genügend weit fortgeschritten, so sinkt der Strom auf etwa 2 Ampère und ein Minimumausschalter unterbricht den Ladestrom selbstthätig. Dieser Ausschalter verhindert auch, dafs bei Störungen in der Zentrale oder in der Strafsenleitung Elektrizität rückwärts abfliefst und verloren geht. Die ganze Ladung der Batterie bedarf demnach gar nicht der Aufsicht, sie stört nicht die Arbeit, da sie über Nacht oder über Sonntag selbstthätig erfolgt, worauf sie sich nach Vollendung selbstthätig abstellt.

Die Akkumulatorenfabrikanten verlangen bekanntlich, dafs von Zeit zu Zeit, etwa bei jeder zehnten Ladung, die Zellen bis zu einer höheren Spannung (2.75 Volt) aufgeladen werden. Dies wird

[1] Über die Beschaffung noch kleinerer Spannungen siehe weiter unten.

[2] Die wahre Spannung des Ladestromes pflegt 114—116 Volt zu betragen.

in meinem Laboratorium dadurch erreicht, dafs einzelne Gruppen der Zellen nach einander ausgeschaltet werden.

Für die Wahl der Akkumulatoren war das Bedürfnis an elektrischer Energie, der zur Aufstellung verfügbare Raum und die disponiblen Geldmittel bestimmend. Ich wählte die Type S3 der Akkumulatorenwerke System Pollak und ich möchte gleich bei dieser Gelegenheit erwähnen, dafs sich diese Akkumulatoren in jeder Hinsicht auf das Beste bewährt haben, obwohl sie anfangs, ehe das Institutspersonal auf ihre Bedienung und Benutzung eingeübt war, mehrfach nicht unbeträchtlich mifshandelt wurden. So wurde einmal eine der noch zu erwähnenden transportablen Einzelzellen direkt kurz geschlossen, so dafs sich die Platten bogen, eine andere dieser Zellen wurde verkehrt herum aufgeladen, so dafs sich die Pole umgekehrt hatten, und doch hatte keine dieser Zellen dauernden Schaden gelitten. Die Anschaffung so vieler Zellen wurde übrigens nur dadurch ermöglicht, dafs die Firma nur den halben Preis in Anrechnung brachte, da es sich um eine Lieferung für ein Unterrichtslaboratorium handelte. Hierfür auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen, ist mir eine angenehme Pflicht.

Die fragliche Type S3 hat einen maximalen Lade- und Entladestrom von 22 Ampère und eine garantierte Kapazität von 90 Ampère-Stunden, die wirkliche Kapazität ist aber nicht unwesentlich gröfser. Die Aufstellung der Batterie besorgte ein Monteur der liefernden Firma, der mit grofsem Verständnis und Geschick den für ihn ganz neuen Anforderungen gerecht wurde.

Ein besonderer Raum für die Aufstellung der Batterie war nicht vorhanden, letztere mufste deshalb in einem Kellerraume in einer Nische von 3 m Breite, 2 m Höhe und $^1/_2$ m Tiefe untergebracht werden, was sich sehr gut bewerkstelligen liefs. Da, wie schon oben erwähnt, kleinere Spannungen als 6 Volt von dieser Hauptbatterie nicht verlangt wurden, so konnten je 3 der 48 Zellen fest hinter einander verlötet werden, wodurch 16 Gruppen von je 3 Zellen entstanden. Die 32 Ableitungsdrähte dieser 16 Gruppen wurden durch einen gemauerten Schacht in einen über der Kellernische liegenden Raum des Erdgeschosses geführt, wo sie in 32 in zwei Reihen angeordnete Quecksilbernäpfe mündeten. Diese Quecksilbernäpfe waren dadurch entstanden, dafs in ein horizontal liegendes Brett von 113 cm Länge, 26 cm Breite und 6 cm Dicke Löcher von 2.7 cm Durchmesser und 2.7 cm Tiefe gebohrt wurden. Nach dem Einbohren der Löcher wurde das Brett ringsherum mit erhöhtem

Rande versehen und sorgfältigst mit heifsem Paraffin getränkt. Aufser den oben erwähnten 32 Löchern für die Pole der 16 Zellengruppen trug das Brett noch weitere 4 Löcher, zwei mit L bezeichnete für die Zuleitung des Ladestromes, 2 mit E bezeichnete für die Ableitung des Entladestromes. Die Anordnung der Löcher ist ohne weiteres aus der Figur 1 ersichtlich.

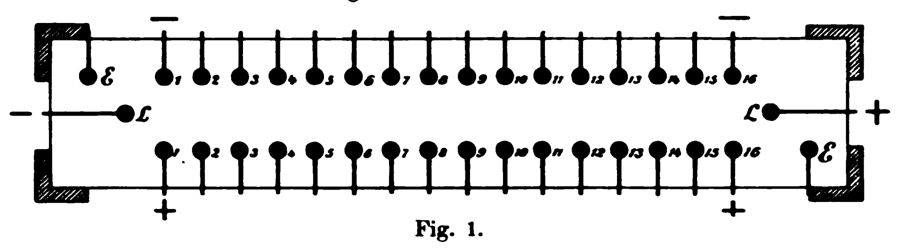


Fig. 1.

Zur Ladung der Batterie sind nun die 16 Gruppen von je 3 Zellen hinter einander zu schalten und die beiden Pole — 1 und + 16 mit den Polen L des Ladestromes zu verbinden. Das geschieht durch Bügel aus Kupferdraht angemessener Stärke (4 mm), die in der durch Fig. 2 wiedergegebenen Anordnung eingesetzt werden.

„Ladung."

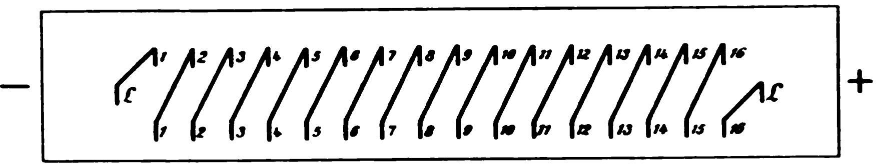


Fig. 2.

Um dies sicher und schnell, mit einem Handgriff, bewerkstelligen zu können, sind die Bügel an der Unterseite eines leichten, paraffinierten Holzrahmens fest und ganz unverrückbar befestigt. In der Figur ist von diesem Rahmen nur der äufsere Umrifs angedeutet. Beim Aufsetzen des Rahmens auf das Schaltbrett wird ersterer durch Führungsleisten, die an den Ecken des Schaltbrettes angebracht und in der Figur 1 schraffiert sind, in die richtige Lage gebracht und unverrückbar festgehalten. Durch diese Leisten ist es ganz unmöglich gemacht, den Rahmen überhaupt falsch einzusetzen. Da er symmetrisch ist, ist es zudem gleichgültig, wenn das rechte und linke Ende mit einander vertauscht werden. Dieser Rahmen ist durch die in grofsen Lettern angebrachte Aufschrift „Ladung" gekennzeichnet.

Für die Entladung mit 96 Volt und im Maximum 22 Ampère

dient ein zweiter Rahmen, der sich von dem vorigen nur dadurch unterscheidet, dafs die beiden äufsersten Drahtbügel nicht die Quecksilbernäpfe — L und — 1, resp. + L und + 16 mit einander verbinden, sondern — E und — 1, resp. + E und + 16. Dieser in Fig. 3 schematisch dargestellte Rahmen trägt die Aufschrift: „Entladung · 96 Volt · 22 Ampère“. Sollte trotz der grofs und auffallend

„Entladung · 96 Volt · 22 Ampère“.

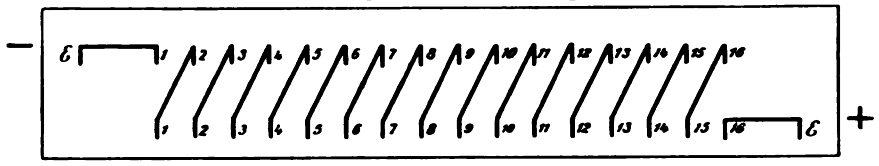


Fig. 3.

angebrachten Aufschrift eine Verwechselung dieses Rahmens mit dem vorhergehenden stattfinden, so kann ein Schaden daraus nicht entstehen, da dann einfach der Schliefsungsbogen an zwei Stellen unterbrochen bleibt.

Die nächst kleinere Spannung von 48 Volt kommt dadurch zu stande, dafs je zwei der aus drei Zellen bestehenden Gruppen parallel

„Entladung · 48 Volt · 44 Ampère“.

Fig. 4.

geschaltet werden, so dafs 8 Gruppen von je 6 Volt entstehen, die hinter einander verbunden werden, wie es Fig. 4 zeigt. Der dieser Schaltung dienende Rahmen trägt die Aufschrift: „Entladung · 48 Volt · 44 Ampère“. Seine Bügel sind aus entsprechend stärkerem Kupferdraht gefertigt, da ja diese Schaltung der Batterie die Verdoppelung des Entladestromes zuläfst.

Der folgende Rahmen, Fig. 5, mit der Aufschrift: „Entladung · 24 Volt · 88 Ampère“, hat Bügel aus Kupferdraht von 8 mm Stärke.

„Entladung · 24 Volt · 88 Ampère“.

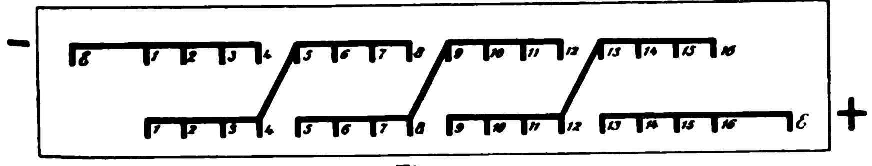


Fig. 5.

Wie die Figur ohne weiteres erkennen läfst, wurden je vier der 16 Gruppen parallel geschaltet und die so entstandenen 4 gröfseren Gruppen hinter einander verbunden.

Für die halbe Spannung von nur 12 Volt dient der Rahmen Fig. 6 mit der Aufschrift: „Entladung · 12 Volt · 176 Ampère“. Bei ihm wurden die Bügel aus demselben Kupferdraht gefertigt, wie bei dem vorhergehenden Rahmen, nur der Teil der Bügel, durch

„Entladung · 12 Volt · 176 Ampère“.

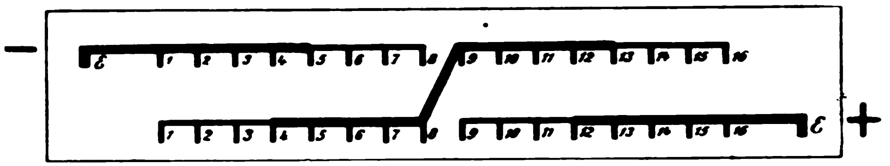


Fig. 6.

welchen die Hälfte oder mehr als die Hälfte des Gesamtentladestromes fliefst, wurde durch Verdoppelung des Drahtes verstärkt, durch welche Anordnung der Rahmen dasselbe leistet, als wenn er ganz aus verdoppeltem Draht bestünde, aber wesentlich leichter und billiger wird. Die ganze Einrichtung dieses Rahmens zeigt die Figur ohne weitere Erklärung.

Der sechste und letzte Rahmen dient der am häufigsten verlangten Spannung von 6 Volt, die dadurch erreicht wird, dafs alle 16 Gruppen von je 3 Zellen parallel geschaltet werden.

Dieser Rahmen, Fig. 7, trägt die Aufschrift: „Entladung · 6 Volt · 50 Ampère.“ Die Batterie könnte ja zwar bei dieser Schaltung 352 Ampère ausgeben, da bei der kleinen Spannung von

„Entladung · 6 Volt · 50 Ampère“.

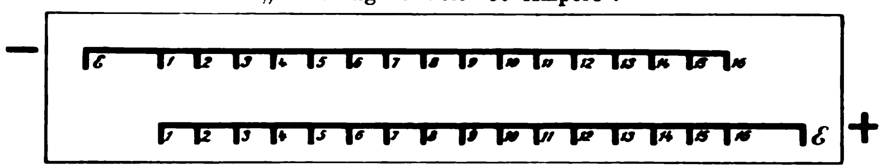


Fig. 7.

6 Volt jedoch kaum jemals mehr als 50 Ampère verlangt werden dürften, so wurde der Rahmen eben nur für diese Stromstärke durch Verwendung von 6 mm starkem Draht eingerichtet. Mit dieser Spannung ist die Batterie fast unaufhörlich in Thätigkeit und sie kann bei dieser Schaltung der Angabe der Fabrik nach 1440 Ampère-Stunden ausgeben, die wahre Kapazität jedoch ist nicht unbeträchtlich höher.

Die hier beschriebene Schaltvorrichtung ist derjenigen nachgebildet, welche ich vor vier Jahren in Göttingen im Laboratorium meines Freundes Nernst kennen lernte. Sie hat sich in jeder Hinsicht ganz ausgezeichnet bewährt, denn mit grofser Vielseitigkeit im Gebrauch verbindet sie die denkbar gröfste Einfachheit in der Konstruktion, so dafs sie mein Institutsdiener in wenigen Tagen und mit nur wenig Kosten selbst herstellen konnte. Aber die ganze Einrichtung ist nicht nur selbst sehr billig, sie erlaubt auch das denkbar billigste Arbeiten, denn, wie oben gezeigt, wird nicht nur beim Laden die dem Elektrizitätswerke entnommene bezahlte Energie voll ausgenutzt, es ist auch durch die getroffenen Einrichtungen ganz unmöglich gemacht, dafs die einzelnen Zellen verschieden stark in Anspruch genommen werden, so dafs einzelner wegen eine Neuladung erfolgen mufs.

Von den der Entladung dienenden Quecksilbernäpfen E wird der Strom zu einem in der ersten Etage liegenden Verteilungsbrett geleitet, und zwar durch ein Kupferkabel von 50 qmm Querschnitt, das nach den Bestimmungen der Elektrotechniker für Ströme von 100 Ampère dient, aber ohne nennenswerte Erwärmung auch die doppelte Belastung verträgt, zumal wenn diese Ströme, wie es wohl immer der Fall ist, nicht allzu lange andauern. Von diesem Verteilungsbrett aus, das die Bleisicherungen und für die Starkströme die doppelpoligen Momentausschalter trägt, gehen die Abzweigungen nach dem Auditorium, nach den vier Arbeitssälen des Laboratoriums, nach dem Probierlaboratorium und nach dem Eisenhüttenlaboratorium. Eine namentlich für den Betrieb elektrischer Öfen bestimmte Ableitung bis unter einen geräumigen Abzug des qualitativen Saales besteht ebenfalls aus 100-Ampère-Kabel (50 qmm), die Ableitung in mein Privatlaboratorium ist aus 25 qmm Draht gefertigt, die anderen Ableitungen sind entsprechend dünner.

Das Quecksilberschaltbrett ist in ein kleines Schränkchen mit aufzuklappendem, verschliefsbarem Deckel eingebaut. Dadurch wird es sowohl vor Staub wie auch vor Berührung durch Unbefugte bewahrt. Das Schaltbrett für den Ladestrom ist in meinem Privatlaboratorium angebracht, so dafs es vor den oft recht nachteiligen Spielereien Vorwitziger geschützt ist, die so gern an allgemein zugänglichen Schaltbrettern vorgenommen werden.

Es tritt nun zuweilen der Fall ein, dafs an verschiedenen Stellen des Laboratoriums wesentlich verschiedene oder so kleine Spannungen gebraucht werden, dafs ein Arbeiten selbst mit nur

6 Volt Klemmenspannung noch Verschwendung wäre. Um auch solchen Anforderungen gerecht werden zu können, wurden noch 10 Zellen der Type SKI beschafft, die zu je zweien in verschlossene, mit Glasdeckel versehene Holzkasten eingesetzt wurden. Die Zellen haben eine Kapazität von 45 Ampère-Stunden und lassen einen maximalen Entladestrom von 12 Ampère zu. Sie sind so montiert, dafs die beiden Zellen eines Kastens durch einen Handgriff sowohl neben wie hinter einander geschaltet werden können. Jeder Kasten ist mit zwei bequemen Handhaben versehen und kann deshalb bei einem Gewicht von nur 35 kg bequem an den Ort der Verwendung getragen werden. Ich ziehe für die gedachten Zwecke derartige transportable Zellen besonderen kleinen, mit den Arbeitsplätzen durch feste Leitungen verbundene Arbeitsbatterien, wie ich sie in anderen Laboratorien kennen gelernt habe, weit vor. Denn einmal spart man die kostspieligen mehrfachen Leitungen und dann ist man unabhängig von anderen, an die Leitung anschliefsenden Kollegen. Wer den Ärger mit solchen ewig ändernden Spannungen kennen gelernt hat, wie ich, wird mir sicher beipflichten. Die Zellen eines Kastens werden stets gleichmäfsig beansprucht, entweder hinter einander oder parallel geschaltet, niemals aber einzeln. Weiter sollen auch die einzelnen Kasten nach Möglichkeit gleichmäfsig gebraucht werden, so dafs sie gleichzeitig der Ladung bedürfen. Tritt letzteres ein, so werden die transportablen 10 Zellen alle hinter einander geschaltet und mit der grofsen auf 24 Volt geschalteten Batterie aufgeladen.

Dieses Aufladen kann über Nacht geschehen, da es der Beaufsichtigung nicht bedarf; denn wenn die Batterie genügend aufgeladen ist, sinkt ja der Ladestrom durch das Anwachsen der Gegenspannung auf ein Minimum herab. Am Morgen findet man dann ohne jede Energievergeudung die Batterie fertig geladen vor.

Clausthal, Laboratorium der Bergakademie, Oktober 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1900.

Über eine Silbertitriermethode.

Von

LAUNCELOT W. ANDREWS.[1]

Von den bekannten Silbertitriermethoden sind die wichtigsten diejenigen von GAY LUSSAC,[2] PISANI,[3] MOHR[4] und VOLHARD.[5] Die erste ist, obwohl von äufserster Genauigkeit und in sauren Lösungen anwendbar, ein ziemlich langwieriger Prozess in der praktischen Ausführung. Dagegen sind die zweite und dritte Methode von beschränkter Anwendbarkeit wegen der notwendigen, ihnen anhaftenden Bedingung, nur in ganz neutralen Lösungen zu arbeiten. Die VOLHARD'sche Methode ist zwar von genannten Übelständen frei, wird aber durch die Gegenwart von gelben oder rötlichen Substanzen, wie z. B. Kobaltsalzen, sehr beeinflufst und entbehrt für den Fall, wo höchst verdünnte Lösungen vorliegen, der grofsen Empfindlichkeit der Methoden von GAY LUSSAC oder PISANI, wahrscheinlich weil die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Thiocyanaten weniger delikat ist als Probe für diese als für jene.

Es erscheint mir demgemäfs nicht ohne Interesse, eine Methode für die gedachte Analyse auszubilden, welche auch für saure, alle möglichen Metalle enthaltende Lösungen anwendbar sein und die Vorzüge der Jodstärkereaktion besitzen sollte.

Diese Abhandlung hat den Zweck, eine solche Methode vorzulegen und zu begründen. Der zu Grunde gelegte Prozefs von PISANI besteht bekanntlich in der Titrierung einer neutralen, mit Calciumkarbonat aufgeschlämmten Lösung des Silbersalzes

---

[1] Der „American Association for the Advancement of Science" in der Juni-Versammlung vorgelesen. Ins Deutsche übertragen vom Verfasser.

[2] G. J. MULDER, *Scheikundige verhandelingen* 1857.

[3] *Ann. des Mines* 5, 10—83.

[4] Titriermethode, 3. Aufl., § 151.

[5] *Lieb. Ann.* **190**, 1.

mittels einer von Jodstärke. Die genaue Natur der dabei stattfindenden, in einer Entfärbung der Jodstärke endigenden Reaktion, ist, trotz vieler diesbezüglichen veröffentlichten Arbeiten noch nicht völlig aufgeklärt. Jodsilber wird, zusammen mit anderen höher oxydierten Körpern, wie Silberjodat, Silberjodit oder in den späteren Stadien vielleicht auch Silberhyperoxyd, niedergeschlagen. Genaue Proportionalität zwischen den Mengen der aufgebrauchten Jodstärke und des angewandten Silbers besteht durchaus nicht, obwohl mit wachsender Verdünnung die Annäherung an solcher Proportionalität immer besser wird. Die Abweichung von einem konstanten Verhältnis ist schon für Lösungen zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{200}$ norm., wie folgende Versuche darthun, erheblich.

In jedem Experiment wurden 25 ccm angewandt, von einer Lösung, 0.7887 mg Silber per Kubikcentimeter enthaltend, und variierte die Menge des hinzugefügten Wassers wie angegeben. Folgende kleine Tabelle giebt die Resultate einer Reihe Beobachtungen wieder.

Versuchs-nummer	Vol. zugesetzten Wassers in ccm	Vol. verbrauchter Pisanischer Lösung	Charakter der Endreaktion
41	kein	15.70	Unklar, Farbe schmutzig
42	300	18.60	Schärfer
43	kein	15.40	Wie in Nr. 41
44	500	20.25	Scharf, Wechsel von Bräunlich zu Blau
45	300	18.70	Wie in Nr. 42

Versucht man das Silber in einer angesäuerten Lösung mittels Jodstärke zu titrieren, so kann man die Entstehung einer Reihe von Färbungen beobachten, die, mit Gelb anfangend, in Orange, Braun, Grau, Schmutziggrün u. s. w. übergehen, ohne dafs irgend ein Wendepunkt deutlich wahrnehmbar ist. Während dieser Veränderungen zeigt das Gemisch kräftig oxydierende Eigenschaften, welche energischer sind, wie die von verdünnten Lösungen von Jod oder Jodsäure.

Die Reaktion zwischen Jod und Silbernitrat (besonders in sauren Lösungen) ist zur Zeit ein Gegenstand der Untersuchung in diesem Laboratorium, und Verfasser hofft, bald positive Resultate darüber vorzulegen.

Inzwischen wird es genügen zu sagen, dafs folgende im Sinne

der elektrolytischen Dissoziationstheorie geschriebene Gleichung die wahrscheinlich stattfindende Reaktion in allgemeiner Weise ausdrückt:

$$J_2 + Ag^{\cdot} + NO'_3 = AgJ + J^{\cdot} + NO'_3 = Ag + JNO_3.$$

Hiernach spielt das Jod hier wie im Chlorjod die Rolle einer sehr schwachen Base, und soll die — einstweilen hypothetische — Verbindung JNO_3 als Trägerin obengenannter oxydierender Eigenschaften betrachtet werden. Die oxydierende Wirkung erstreckt sich auf organische Substanzen, Ferrosalze, salpetrige Säure, Tetrathionate und sonstige anwesende reduzierende Agenzien. Die rötlichbraune Farbe, welche die Lösung in einem Stadium annimmt, ähnelt sehr der Färbung der Flüssigkeit, die man erhält, wenn man „Silberhyperoxyd" in Salpetersäure auflöst[1] und die sehr wahrscheinlich ein Silberhypernitrat enthält. Aufserdem sind die oxydierenden Eigenschaften beider Lösungen von ähnlichem Charakter. Diese und noch andere augenfällige Thatsachen werden einfach aufgeklärt durch die angedeutete Theorie, wenn man annimmt, dafs die Verbindung JNO_3 zum Teil der Hydrolyse unter Bildung von hypojodiger Säure und Salpetersäure anheimfällt, zum Teil mit dem Silbernitrat reagiert unter Bildung von Silberpernitrat, bezw. Silberperoxyd und Salpetersäure, je nach der herrschenden Acidität des Gemisches.

An der Stelle dieser verwickelten und wenig sicheren Verhältnisse, kann man ein viel einfacheres zu stande bringen, wenn man von Anfang an dafür sorgt, dafs eine genügende Menge einer geeigneten reduzierenden Substanz, wie Ferrosalz oder salpetrige Säure, welche die Eigenschaft mit Jod oder Jodstärke zu reagieren nicht hat, vorhanden ist. In diesem Falle wird weniger Jodstärke verbraucht für eine gegebene Silbermenge als bei der Titration nach Pisani in neutraler Lösung, und wird das Ende durch einen scharfen Farbenumschlag von Blafsgelb ins Blaue angezeigt. Die Reaktion bei Anwesenheit von Ferrosalzen findet ihren Ausdruck in der Gleichung

$$2AgNO_3 + 2Fe(NO_3)_2 + J_2 = 2AgJ + 2Fe(NO_3)_3$$

oder einfacher, nach der Dissoziationstheorie:

$$Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} + J = AgJ + Fe^{\cdot\cdot\cdot};$$

[1] J. Fischer, *Journ. prakt. Chem.* **33**, 237.

während, wenn salpetrige Säure anwesend ist, die Gleichung

$$HNO_2 + 2AgNO_3 + J_2 + H_2O = 3HNO_3 + 2AgJ$$

passen würde; oder in dissoziierter Form geschrieben:

$$NO'_2 + NO'_3 + 2Ag^{\cdot} + J_2 + H_2O = 2AgJ + 2H^{\cdot} + 2NO'_3.$$

Wie von den respektiven dissoziativen Gleichungen zu erwarten, verläuft die Reaktion mit Eisenoxydulsalzen viel rascher wie diejenige mit salpetriger Säure. Erstere ist eine reine Ionenreaktion und praktisch momentan, während letztere, besonders in sehr schwachen Lösungen, verhältnismäfsig träge ist, wegen der äufserst beschränkten Dissoziation des Wassers.

Verdünnte, durch Mineralsäuren wenig angesäuerte Ferrosalzlösungen wirken unter Entfärbung auf richtig dargestellte Jodstärke, unter Bildung von Spuren von Ferrisalzen, allmählich ein. Diese Wirkung geht nicht weit und kann durch vorangehendes Hinzufügen von einem Ferrisalz aufgehalten werden.

Folgendes Beispiel möge das Gesagte erläutern: Stellt man eine Lösung von 40 g krystallisiertem Ammoneisenoxydulsulfat in einem Liter Wasser dar und setzt zu 2 ccm, davon 100 ccm Wasser, 5 ccm verdünnter Salpetersäure und nachher ein paar Tropfen einer $^1/_{1000}$ normalen Jodstärkelösung bis zur eben deutlichen Bläuung, so erfolgt Entfärbung nach ungefähr 5 Minuten; aber gäbe man dem Gemische auch 2 ccm einer vier prozentigen Ferrisulfatlösung hinzu, so würde Entfärbung erst nach etwa 5—8 Stunden sich einstellen. Dafs ein Zustand des Gleichgewichts zwischen Ferro- und Ferrisalzen einerseits und Jod und Jodid andererseits besteht, wurde von Seubert und Dorrer,[1] wie auch von Seubert und Rohrer[2] erwiesen.

Bei der Anwendung genannter Thatsachen zur Ausbildung einer praktischen volumetrischen Methode darf der Umstand, dafs die Löslichkeit des Silbersulfats nur gering ist, nicht aufser acht gelassen werden. Sonst, d. h. beim Arbeiten mit zu konzentrierten Flüssigkeiten, kann Silbersulfat leicht mit dem Silberjodid niedergeschlagen und von demselben umhüllt werden, wodurch der Endpunkt unklar und das Resultat mehr oder weniger verfälscht wäre. Einige von den weiter unten beschriebenen Versuchen mögen als

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 5, 339. 411.

[2] l. c. 7, 137.

Belege für diese Behauptung dienen. Sie geben zugleich die erlaubten Grenzen der Konzentration an.

Es möge einiges über Justierung des Apparates und Darstellung der Lösungen, der detaillierten Beschreibung der Vorversuche und der analytischen Methode vorangehen.

Apparat.

Sämtliche Büretten und sonstige volumetrische Gefäfse wurden sorgfältig kalibriert und mit Korrektionstabellen angewandt. Die in $^1/_{10}$ ccm geteilten Büretten hatten eine Teilung von genügender Weite, um $^1/_{100}$ ccm mit einer Unsicherheit von höchstens $^2/_{100}$ ccm abschätzen zu können. Die Jodstärkelösung ist in den angewandten Konzentrationen so gut wie undurchsichtig, und gestattet sehr genaue Ablesungen von der oberen Grenze des Meniskus.[1] Büretten wie Pipetten wurden durch succesive Behandlung mit stark alkalischer Permanganatlösung und Salzsäure rein erhalten.

Darstellung der Jodstärke.

Maisstärke bester käuflicher Qualität wurde wiederholt mit Wasser, alsdann mit verdünnter Salzsäure, mit reiner verdünnter Kalilösung, wieder mit Salzsäure und nach einander mit Wasser, Alkohol, Äther und Alkohol gewaschen und schliefslich bei 40° getrocknet. Diese Reinigung ist wohl kaum notwendig, aber die gebrauchte Stärke war für die Zwecke einer verwandten Arbeit über die Eigenschaften der Jodstärke auf angegebene Art gereinigt worden. Von der so präparierten Stärke wurden 50 g zusammen mit 8—9 g gereinigtem Jod anhaltend gerieben. Das Gemisch, mit 100 ccm Wasser eingerührt, wurde in gröfseren Glasröhren eingeschmolzen und während einiger Stunden in siedendem Wasser erhitzt. Statt des Erhitzens im Rohr kann man auch in offener mit Rückflufskühler versehener Flasche kochen. Das im Kühler sublimierte Jod mufs dann von Zeit zu Zeit zurückgestofsen werden. Nach

[1] Nach Verfassers Ansicht ist die Anwendung eines Bürettenschwimmers weder für durchsichtige, noch für undurchsichtige Flüssigkeiten zu empfehlen. Viele Reihen von Ablesungen mit und ohne genannte Vorrichtung unter genauer Kontrollierung durch Wägung der abgelassenen Flüssigkeit haben ergeben, dafs der wahrscheinliche Fehler einer Ablesung durch den Schwimmer vergrössert statt verkleinert wird. Natürlich wird vorausgesetzt, dafs die Ablesungen ohne Schwimmer unter passender Beleuchtung in kunstgerechter Weise vorgenommen werden.

passender Verdünnung filtriert man durch ein sogen. „gehärtetes“ Filtrierpapier.

Auf diese Weise dargestellte $^1/_{10}$ normale Lösungen sind ein bifschen reichlich dick. Die $^1/_{20}$ normalen sind sehr brauchbar, aber $^1/_{100}$ normale sind für gewöhnlich bequemer. Diese Lösungen sind so permanent, wie es überhaupt volumetrische Lösungen sein können. Sie scheinen ihren Titer nur durch Verdunstung des Wassers zu verändern. Vermöge eines durchgeblasenen Luftstroms ist man im stande, den Überschufs, oder wenn man will, „den weniger fest gehaltenen Anteil“ des Jods zu entfernen, wobei die Dampfspannung des gebliebenen Anteils bis auf 0.005 mm reduziert werden kann, wie mittels einer neuen, an anderer Stelle zu veröffentlichenden Methode bestimmt wurde.

Für alle Zwecke der gewöhnlichen Jodometrie, wie bei der Titration der alkalischen Arsenite, Antimonsalze u. s. w., können solche Jodstärkelösungen die üblichen $^1/_{20}$ normalen (und die schwächeren), aus Jod und Jodkali dargestellten, mit Vorteil ersetzen, da erstere unveränderlicher sind, eine noch schärfere Endreaktion geben, genauer in der Bürette abzulesen sind, und die Schwierigkeit, eine klare permanente Stärkelösung immer zur Hand zu haben, damit umgangen ist.

Der Titer einer Jodstärkelösung in Bezug auf Silber ist nicht derselbe wie gegen Thiosulfat, weil nur ein Teil (häufig ungefähr $^2/_3$) ihres gesamten Jods in einem mit reduzierenden Agenzien reaktionsfähigen Zustand vorhanden ist; während der übrige Teil, analog einem Alkyljodid, nur reaktiv gegen Silbersalze, nicht aber gegen Thiosulfate und dergleichen ist.[1]

In einigen Versuchen, welche unten besprochen sind, wurde eine $^1/_{10}$ normale Lösung (mit „A“ bezeichnet) angewandt, welche durch Mischen von ca. 600 ccm $^1/_{50}$ normaler Jodstärke mit 400 ccm gewöhnlicher $^1/_{10}$ normale Jodjodkalilösung bereitet wurde. Solche Flüssigkeiten sind brauchbar für die Titration bedeutenderer Silbermengen, aber ich halte es für besser, den gröfseren Teil des Silbers erst mittels $^1/_{10}$ normalem Bromkali zu fällen und nach der Filtration das übrige Silber mit der $^1/_{100}$ normalen Jodstärke zu bestimmen. Jodstärke reagiert mit dem Chlorid, Bromid, Cyanid oder dem Sulfocyanat des Silbers, weshalb diese Salze immer abfiltriert werden müssen, ehe man zur Endtitration schreitet.

---

[1] C. F. Mylius, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **20**, 688. Obige Behauptung bezieht sich nur auf Lösungen der in der Wärme dargestellt sind.

Reduzierende Agenzien.

Die Lösung, welche im folgenden mit „C“ bezeichnet ist, enthielt im Liter, neben einigen ccm verdünnter Schwefelsäure, 40 g Ammonferrosulfat und dieselbe Quantität Ammonferrisulfat. Wegen schon angegebenen Gründen ist es wünschenswert, sulfatfreie Lösungen von Ferro- und Ferrisalzen für diese Methode zu gebrauchen. Demgemäfs wurden Versuche mit Auflösungen von Eisen in verdünnter Salpetersäure, die ungefähr 28 g Eisen pro Liter enthielten, gemacht und fielen auch günstig aus. Solche Lösungen haben aber den Nachteil, allmählich nachzudunkeln, und sind aufserdem durch organische Substanzen, vom Kohlenstoff des Eisens herrührend, verunreinigt. Diese können etwas Jod aufnehmen und bleichen deshalb Jodstärke. Lösungen aus Strontiumnitrat mit Ferro- und Ferrisulfaten sind von letzterem Einwand frei, aber nicht ganz von jenem.

Es ist, wie oben erwähnt, möglich, statt Eisenverbindungen salpetrige Säure zu gebrauchen. Man kann dieses Reagenz zweckmäfsig bereiten durch Auflösen von 30 g chloridfreiem Natriumnitrit in einem Liter verdünnter (13 %) Salpetersäure. In folgenden Tabellen wird eine solche Lösung mit „D“ bezeichnet.

Versuche über den Einflufs der Verdünnung und des Aziditätsgrades.

In der ersten Reihe der unten verzeichneten Versuche, wurden benutzt eine schwach saure Silbernitratlösung mit 0.7887 g Silber pro Liter und eine empirische Jodlösung, von welcher 1 ccm = 1.639 mg Silber, mit „B“ bezeichnet.

Erste Reihe.

Versuchs-Nr.	ccm Ag Lösung	ccm Wasser hinzugefügt	ccm verd. HNO_3 hinzugefügt	ccm HNO_2 oder Eisenlösung	ccm Jodstärke verbraucht	Bemerkungen
46	25.0	kein	—	4.0 „D“	13.90	Scharfe Endr.
47	25.0	250	—	20.0 „D“	13.25	Scharfe Endr.
48	25.0	kein	1.0	2.0 Fe „C“	11.85	Ag_2SO_4 ppt.
49	25.0	kein	5.0	2.0 „	11.85	Ag_2SO_4 ppt.
50	25.0	250	5.0	2.0 „	12.20	Normal
51	25.0	250	5.0	2.0 „	12.17	Normal
52	25.0	1000	5.0	2.0 „	12.65	Normal
53	25.0	1000	20.0	2.0 „	12.67	Normal
54	25.0	1000	20.0	8.0 „	12.63	Normal
55	25.0	100	5.0	2.0 „	12.11	Normal

Zweite Reihe.

(2 ccm Eisenlösung „C" addiert in jedem Versuche.)

Versuchs Nr.	ccm Ag Lösg.	ccm Wasser	ccm verd. HNO_3	ccm Pb oder Cu-Lösung	ccm Jodstärke	Bemerkungen
56	25.0	250	5.0	10.0 n/10 $Pb(NO_3)_2$	12.21	
57	25.0	250	5.0	10.0 „	12.18	
58	25.0	kein	5 0	10.0 „	11.57	Ag_2SO_4 ppt. mit
59	25.0	25	5.0	10.0 „	11.97	dem $PbSO_4$
60	25.0	250	5.0	10.0 „	12.20	
61	25.0	kein	5.0	10.0 „	12.02	Fe-Nitrate statt Sulfate
62	25.0	kein	5.0	10.0 „	11.65	Wie Nr. 58
63	25.0	250	5.0	10.0 n/10 $Cu(NO_3)_2$	12.20	
64	25.0	kein	5.0	10.0 „	11.88	Ag_2SO_4 ppt.

Dritte Reihe.

Jodlösung „A" (siehe S. 180) war n/10 in Bezug auf gesamtes Jod. „B" war eine empirische Silbernitratlösung.

Versuchs Nr.	ccm Lösg. „B"	ccm Wasser addiert	ccm Salpetersäure	ccm Eisenlösung oder salpetrige Säure	ccm Lösg. „A" verbraucht	Bemerkungen
65	25.0	150	2.0 konz.	8.0 Fe-Sulfate	18.27	
66	25.0	150	12.0 „	8.0 „	18.30	
67	25.0	150	2.0 „	8.0 „	18.25	Rasch titriert
68	25.0	kein	2.0 „	Lösg. v. Fe in HNO_3	18.18	Sehr langs. titr.
69	25 0	kein	2.0 „	Lsg. $FeSO_4$, $Sr(NO_3)_2$	18.25	Sehr langs. titr.
70	25.0	kein	10.0 „	Dasselbe	18.25	Mit 5 ccm einer gesätt. Lösung $NaNH_4HPO_4$
71	25.0	150	2.0 „	8.0 Fe-Sulfate	18 27	25 ccm n/10 Bleinitrat
72	25.0	150	4.0 „	4.0 Fe-Nitrate	18.25	
73	25.0	kein	20.0 verd.	$FeSO_4$ + $Sr(NO_3)_2$	18.21	
74	25.0	150	20 0 „	„ „	18.27	
75	25.0	kein	20.0 „	„ „	18.21	
76	25.0	50	—	12.0 Lösg. „D"	18.15	
77	25.0	100	—	10.0 „	18.22	
78	25.0	100	—	10.0 „	18.25	
79	25.0	100	—	5.0 „	18.23	
80	50.0	kein	—	10.0 „	36.36	

Aus obigen Daten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Menge freier Salpetersäure hat innerhalb gewisser Grenzen keinen Einfluſs auf das Titrationsresultat.

2. Ein bedeutender Überschuſs von Eisensalzen ist ohne Einfluſs.

3. Mit wachsenden Verdünnungen wird wenig mehr Jodlösung für eine gegebene Silbermenge verbraucht. Diese Abweichung von der strengen Proportionalität kann durch Abziehung von 0.01 mg von der gefundenen Silbermenge für jede 1000 ccm der titrierten Lösung korrigiert werden. Die Korrektion ist also so klein, daſs man sie häufig auſser acht lassen darf.

4. Wenn die titrierte Lösung viel mehr als 20 mg Silber für 100 ccm enthält, können die Resultate zu niedrig werden, infolge des Niederreiſsens von Silbersulfat mit dem Jodid. Diese Neigung kommt auch zum Vorschein in den Versuchen 58, 59, 62, 64.

Der Zweck der zweiten Reihe, Versuche 56 bis 62, war, einen Einfluſs von Bleisalzen zu verfolgen, falls ein solcher vorhanden wäre. Offenbar existiert ein solcher Einfluſs nicht, den Fall nur ausgenommen, wo, als Folge ungenügender Verdünnung, der Niederschlag von Bleisulfat, Silbersulfat mit niederreiſst, wie in Nrn. 58 und 62, und ebenfalls, obwohl weniger, in Nr. 59, wo der Zusatz von nur 25 ccm Wasser die Resultate beinahe normal macht. Daſs genannte Fehler wirklich dem Sulfat zukommen und nicht dem Blei, erhellt aus Nr. 61, in welchem die gleiche Menge Bleisalz, aber kein Sulfat, sondern statt dessen Ferroferrinitratlösung angewandt wurde.

Die Titrationen (Nrn. 63, 64) in Gegenwart von Kupfernitrat zeigen zur Genüge, daſs dieses Salz, wie zu erwarten war, ohne Einfluſs ist. Die Kupferlösung enthielt 6.33 g Metall, die Bleilösung 20.7 g pro Liter. Es war also rund zehnmal soviel Blei oder dreimal soviel Kupfer als Silber vorhanden.

In der dritten Reihe findet man eine Zusammenstellung von Beobachtungen über die Titration gröſserer Quantitäten Silbers in konzentrierterer Lösung und unter wechselnden Bedingungen, mittels der kombinierten Jodstärkejodjodkaliumlösung. Die Folgerungen, welche aus den angeführten Daten zu ziehen sind, sind:

1. Die Verdünnungskorrektion beträgt nicht mehr als 0.02 ccm der $n/_{10}$ Lösung für 100 ccm Wasser und ist also von derselben Gröſsenordnung wie in den früheren Reihen.

2. Es ist gleichgültig, ob langsam oder rasch titriert wird.

3. Der Einflufs wechselnder Mengen freier Säure (über ein gewisses nicht näher präzisiertes Minimum) oder Ferrosalz ist verschwindend.

4. Die Resultate, die bei Anwendung von salpetriger Säure als reduzierendem Agens erhalten werden, sind nicht direkt mit den beim Gebrauch von Eisensalzen erhaltenen vergleichbar, da sie niedriger sind in konzentrierten Lösungen und höher (cf. 46, 47) in verdünnteren. Mit den Eisensalzen erhält man konstantere Resultate und hat aufserdem den Vorteil einer rascher verlaufenden Reaktion.

5. Phosphate und Bleisalze sind hier, wie in verdünnteren Solutionen, ohne Einflufs. Andere Beobachtungen, deren Einzelheiten wohl übergangen werden dürfen, zeigen, dafs Arsenate und Metaantimonate ebenfalls für die Methode ohne Bedeutung sind.

Mit dieser Grundlage ist man im stande, eine geeignete Prozedur vorzuschreiben.

Die Titrationsmethode.

Die Lösung des Silbers soll sauer mit Salpetersäure sein, darf aber nicht mehr wie höchstens 5 % HNO_3 enthalten. Sie mufs frei von Quecksilber sein, wie auch von den niedrigeren Oxydationsstufen von Arsen und Antimon, darf aber schweflige Säure enthalten.

Man fügt Ferrosulfat oder Nitrat in solcher Menge hinzu, dafs wenigstens ebensoviel Eisen wie Silber vorhanden sei, und eine gleiche Quantität des entsprechenden Ferrisalzes. Falls SO_2 gegenwärtig, soll ein Überschufs des Ferrisalzes hinzugesetzt werden. Etwa anwesende salpetrige Säure würde man vor dem Zusatz der Eisenverbindungen abkochen.

Das Eisengemisch ist am besten in der Form von Sulfaten aufzubewahren, welche man eben vor dem Gebrauch durch Zusatz eines gemessenen Überschufses einer Strontium- oder Bleinitratlösung in Nitrate überführt. Letzterer Schritt darf unterlassen werden, wenn weniger als 20 mg Silber pro 100 ccm vorhanden sind.

Man thut wohl, unter stetem Umrühren und nicht zu rasch zu titrieren. Unter diesen Bedingungen ist die Endreaktion sehr scharf, kaum jemals um 0.05 ccm unsicher, vorausgesetzt, dafs alle Reagenzien vollständig chlorfrei sind. Eine nachträgliche, im Laufe etlicher Stunden stattfindende Bleichung ist zu vernachlässigen.

Wegen des weifsen Hintergrundes ist eine Porzellanschale einem Becher für die Titration vorzuziehen.

Die oben beschriebene Methode ist offenbar vielfacher Anwendungen fähig, wie für die Analyse von Chloriden, Cyaniden u. s. w., und erscheint für die Bestimmung ganz kleiner Mengen, z. B. bei der Wasseranalyse, besonders geeignet.

Verfasser beabsichtigt eine Bearbeitung verschiedener Anwendungen der Methode und bittet die Fachgenossen, ihm das Feld auf einige Zeit zu überlassen.

Zum Schlufs sei es mir gestattet, Herrn Dr. C. von Ende, welcher eine Anzahl Bestimmungen ausgeführt hat, meinen besten Dank abzustatten.

Chemical Laboratory of the University of Iowa, 1. Oktober 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1900.

Die Basis der Atomgewichte.

(IV. Abhandlung.)

Von

BOHUSLAV BRAUNER.

Die gegenwärtige Diskussion betreffend die Basis versus die Einheit der Atomgewichte, wurde in einem besonderen Artikel im Jahre 1888 vom Verfasser[1] angeregt und in zwei weiteren Abhandlungen[2] behandelt, und er hält sich für berechtigt in dieser Angelegenheit, die sich glücklicherweise ihrem Ende zu nahen schien, auch ein (hoffentlich) letztes Wort mitzureden.

Der Verfasser machte von Anfang an einen wesentlichen Unterschied zwischen Basis (standard) und Einheit (unit) und glaubt auch dazu beigetragen zu haben, dafs die absurde Basis O = 15.96 aus chemischen Schriften nahezu verschwunden ist. Ja es ist sogar der Schlufspassus seines zweiten Artikels: „Eine endgültige Entscheidung mufs dem allgemeinen Stimmrecht der Chemiker überlassen werden" — trotz der scharf pointierten entgegengesetzten Ansicht von LOTHAR MEYER und SEUBERT — wörtlich in Erfüllung gegangen.

Eine überwiegende Mehrzahl von Chemikern hat aus wissenschaftlichen und praktischen Gründen die auf die Basis O = 16 bezogenen Atomgewichte angenommen und seit dem Beschlusse des Pariser Kongresses (Ende Juli 1900), wo sich kein einziger Chemiker, besonders aber nicht der daselbst anwesende Professor F. W. CLARKE, eine Autorität ersten Ranges auf diesem Gebiete, gegen die Annahme dieser Basis ausgesprochen hat, könnte die Diskussion vom wissenschaftlichen und praktischen Standpunkte aus

---

[1] BRAUNER, *Chem. News* 58 (1888), 307.

[2] BRAUNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 1186—1192 und *Z. anorg. Chem.* 14 (1897), 256—262, wo sich auch weitere Litteraturangaben finden.

als erledigt angenommen werden, denn ihre Fortsetzung würde nur die Gefahr der Wiederholung von mehr oder weniger bekannten Gründen mit sich bringen.

Leider giebt es aber noch pädagogische Gründe!

Auf dieses Moment ist das bekannte „Hallenser Zirkular" vom 6. Juli 1900 basiert und obwohl dasselbe nur an Hochschullehrer in der Form von Fragen adressiert ist, so ist doch aus dem Umstande, dafs alle Herren, welche das Zirkular unterschrieben sich als Mitglieder der internationalen Atomgewichtskommission für die Einheit H = 1 und gegen die Basis O = 16 ausgesprochen haben, ersichtlich, dafs das Zirkular dazu bestimmt ist, für die angedeutete Opposition Stimmung zu machen. In diesem Zirkular wird auch dem Schreiber dieser Zeilen der kleine Vorwurf gemacht, dafs auf der vor ihm 1888 vorgeschlagenen Grundlage O = 16 gegenwärtig eine Einigung nicht zustande kommen dürfte.

Es entsteht nun die Frage — nachdem sich eine überwiegende Mehrzahl von Chemikern, welche sich mit der Wissenschaft als solcher oder mit ihrer Anwendung beschäftigen, in Bezug auf eine so wichtige Sache in unerwarteter Einhelligkeit geeinigt hat: — Zwingen uns wirklich pädagogische Gründe den gegenwärtigen, mühevoll erreichten Stand zu verlassen und durch Rückkehr zur „DALTON'schen" Einheit eine neue „Verwirrung" und einen „Zwiespalt" (diese Möglichkeit wird selbst im Hallenser Zirkular zugelassen) zwischen dem Unterricht und der wissenschaftlichen Praxis herbeizuführen? Denn von den in den chemischen Untersuchungslaboratorien, in der Industrie u. s. w. beschäftigten wissenschaftlich gebildeten Chemikern nehme ich als sicher an, dafs sich keiner derselben für die Einführung der „neuen" Atomgewichte wie Ag = 107.11, Pb = 205.35 in die Praxis der Laboratorien erwärmen wird!

Es sei mir zunächst erlaubt einen kurzen, die Frage der Basis bezw. Einheit der Atomgewichte betreffenden historischen Rückblick vorauszuschicken.

Nochmals wende ich die von mir schon früher benutzte Analogie mit dem Meter an.

In den Elementarschulen erklärt man das Meter als eine der Natur entnommene Mafseinheit, als den zehnmillionsten Teil eines Erdmeridianquadranten, und man würde nur die jungen Schüler verwirren, wenn man ihnen erklären wollte, dafs das Grundprinzip des metrischen Systems, die Mafseinheit, von der unveränderlichen

Gestalt der Erde zu entnehmen, auch mit Rücksicht auf die Unmöglichkeit einer praktischen Durchführung, speziell auch wegen der mechanischen Unmöglichkeit auf Grundlage der „Toise du Pérou", welche das eigentliche Grundmafs ist, ein fehlerfreies Meter darzustellen, eigentlich ein grundfalsches ist.

Erst beim höheren Unterricht kann man darauf hinweisen, dafs das Verhältnis zwischen dem Erdmeridian, dem Meter und dem Kilogramm nur ein annähernd bestimmtes ist und dafs im Grunde genommen die genannten Grundeinheiten für Mafs und Gewicht ebenso willkürlich sind, wie alle früheren Mafs- und Gewichtseinheiten, dafs die bekannten Verhältnisse aber — neben dem Vorteil einer konsequenten Anwendung des Dezimalsystems — für den gewöhnlichen, nicht aber für den feinsten wissenschaftlichen Gebrauch zutreffen, da man nicht zu ein und demselben Liter gelangt, je nachdem man vom Meter oder vom Kilogramm ausgeht.

Das heutige unveränderliche, konventionelle Meter ist das Analogon der unveränderlichen Basis O = 16.

Das Analogon der Wasserstoffeinheit wäre ein aus jedesmaliger neuer Messung des Erdmeridians (und dem neuen Werte für die Abplattung der Erde) abgeleitetes neues Meter, auf Grundlage dessen man auch neue Werte für das Liter und das Kilogramm und alle von denselben abgeleiteten Gröfsen bestimmen würde, also eine von Zeit zu Zeit veränderliche Gröfse, wie die Wasserstoffeinheit.

Ebenso wie bei der üblichen Erklärung des metrischen Systems wird man beim Elementarunterricht mit den abgerundeten Atomgewichten H = 1, O = 16 u. s. w. auskommen können.

Erst den fortgeschrittenen Hörern der Chemie wird man sagen müssen, dafs die Dalton'sche Wasserstoffeinheit zu Anfang des 19ten Jahrhunderts nur für kurze Zeit angewendet wurde, so lange nämlich, als die auf sie bezogenen Zahlen aus ihrer ersten, rohen Form nicht herausgekommen sind. Die Dalton'sche Einheit rührt aus einer Zeit der Kindheit unserer jetzigen Phase der Chemie her.

Berzelius, der als einer der ersten Chemiker anzusehen ist, welcher die Gesetze der konstanten und multiplen Proportionen mit einer modern-präzisen Wage in der Hand prüfte und bestätigte, sah sofort ein, dafs die Wasserstoffeinheit als Urmafs der Atomgewichte

der übrigen Elemente praktisch unbrauchbar ist und schlug deshalb den Sauerstoff = 100 als Basis vor, während WOLLASTON die Atomgewichte auf O = 10 bezog.

Fast ein halbes Jahrhundert kam man mit der Basis O = 100 (Nichteinheit nach dem Hallenser Zirkular) aus — nur die GMELIN'sche Schule behielt H = 1, O = 8. Die sich für viele Atomgewichte ergebenden unpraktisch grofsen BERZELIUS'schen Zahlen, z. B. U = 2711.36 wurden durch die Rückkehr zur „DALTON'schen Einheit" beseitigt und das Verhältnis H:O war zur Zeit der Übergangsperiode zur gegenwärtigen (sog. unitaren) Anschauungsweise genau 1:8, bezw. 1:16.

STAS war der erste, der schon am Ende seiner ersten[1] grofsen Arbeit im Jahre 1864 darauf hingewiesen hat, dafs der Wasserstoff etwas schwerer sein mufs als H = 1. Denn, da sich Ammonium vom Stickstoff statt um 4.0 um 4.02 unterscheidet, so mufs das Atomgewicht des Wasserstoffs um $^5/_{1000}$ oder $^1/_{200}$ seines Wertes fehlerhaft sein. Das heifst: das Atomgewicht des Wassertoffs wird zum erstenmal H = 1.005.

In seiner zweiten grofsen Arbeit, die 1865 erschienen ist, giebt STAS[2] merkwürdigerweise dem Verhältnisfehler $^1/_{400}$ den Vorzug und es kommt die kleinere, weniger richtige Zahl H = 1.0025 heraus. Dieses Atomgewicht hat STAS für Wasserstoff durch sein ganzes Leben festgehalten, weil es sich aus den Arbeiten REGNAULT's über die Dichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs ergab und er zwang sich sogar — auf Grund von Analysen des Ammoniumchlorids und -bromids — das Atomgewicht des Stickstoffs als N = 14.0569 anzunehmen,[3] um nicht folgern zu müssen, dafs die klassischen Zahlen seines Freundes unrichtig seien[4] und das Atomgewicht des Wasserstoffs zwischen 1.007 und 1.008 liegt, wie es sich aus seinen und auch aus den neuesten Versuchen anderer Chemiker ergiebt. Der

---

[1] STAS, Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques. Oeuvres Complêts T. I. p. 417. Diese wichtige Stelle findet sich nicht in ARONSTEIN's Übersetzung.

[2] STAS, Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leur rapports mutuels, Oeuvres Complêts I. p. 442.

[3] STAS, Oeuvres Complêts I. p. 812.

[4] Wer die Gelegenheit gehabt hat, die beispiellose Bescheidenheit von STAS persönlich kennen zu lernen, der wird begreifen, dafs er sich nicht entschliefsen konnte zu sagen: „Die Zahlen von REGNAULT sind falsch, die meinigen sind richtig!"

Fehler des Atomgewichtes des Wasserstoffs beträgt also in Wirklichkeit $^1/_{128}$ seines Wertes!

Ein anderer und zwar der hauptsächlichste Grund, warum die „DALTON'sche Wasserstoffeinheit" von neuem in die Wissenschaft eingeführt wurde, war neben der Wiederbelebung des Streites um die PROUT'sche Hypothese das Zurückgehen GERHARDT's auf die Hypothese AVOGADRO's, denn die Beziehungen der Molekulargewichte der Gase (und Dämpfe) untereinander liefsen sich unter der Annahme von $H = 1$ und $O = 16$ viel klarer darstellen als bei Anwendung der unzweckmäfsig grofsen Zahlen von BERZELIUS. Aber vom Standpunkte der Stöchiometrie, der Lehre von der Bestimmung der Atomgewichte aus betrachtet, war dies ein prinzipieller Fehler, da zum Zwecke der Messung der relativen Massen der Atome eine Mafseinheit eingeführt wurde, mit welcher keine einzige der zu messenden Gröfsen genau gemessen werden kann!

Als Beispiel wähle ich die klassische Arbeit MALLET's[1] über das Atomgewicht des Aluminiums aus dem Jahre 1880. Dieser gewandte Experimentator und langjähriger Anhänger der Wasserstoffeinheit bestrebte sich unter Anwendung der gröfsten Mühe das Atomgewicht des Aluminiums möglichst direkt mit demjenigen des Wasserstoffs zu vergleichen, aber trotz der tadellosen Arbeit weicht die von ihm in der betreffenden Versuchsreihe damals erhaltene Zahl von derjenigen seiner übrigen Versuchsreihen mehr als erwünscht ab, weil der entwickelte Wasserstoff nicht direkt gewogen werden konnte, sondern sein Gewicht aus seinem Volum berechnet werden mufste. Leider standen damals nur die, wie wir jetzt wissen, nicht ganz genauen Data REGNAULT's über die Dichte des Wasserstoffs zu Gebote und man nahm an, dafs ein Liter Wasserstoff 0.08958 g wiegt, während heute die Zahl 0.089873 (MORLEY) oder sogar die Zahl 0.09001 (RAYLEIGH) als korrekt angenommen wird, d. h. man findet die Dichte des Wasserstoffs merkwürdigerweise desto gröfser, je reiner er ist. Aber selbst wenn man, wie dies CLARKE gethan hat, die Data von MALLET mit Hilfe der Zahl 0.089873 umrechnet, so entsteht die Frage: War der von MALLET aus Natronhydrat und Aluminium erhaltene Wasserstoff von solcher Reinheit und Trockenheit, dafs ein Liter desselben genau 0.089873 g wog? Oder genauer gesagt: Würden die von MALLET angebrachten Korrektionen für Luftdruck, Temperatur, Spannkraft des Wasser-

[1] MALLET. *Phil. Trans.* 1880, 1003.

dampfes und Veränderung der Gravitationskonstante mit der geographischen Breite und der Höhe über dem Meeresniveau seinen Wasserstoff auf die angeführte Dichte des mit ganz besonderer Mühe dargestellten, fast ideal reinen Wasserstoffs gebracht haben, wenn er den Einflufs derselben experimentell hätte beseitigen können? Kein Chemiker, der sich praktisch mit Atomgewichtsbestimmungen sowie mit genauen gasometrischen Arbeiten beschäftigt hat, wird diese Frage bejahen können — eine Annäherung ist das einzig Erreichbare. Das Gleiche gilt von einigen anderen nach demselben Prinzip ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen, wie des Zinks, des Goldes, des Kobalts und des Nickels.

Da also die Wasserstoffeinheit als direktes Mafs für die übrigen Atomgewichte so gut wie unbrauchbar ist, die Berzelius'sche Basis O = 100 (oder = 1, oder = 10) aber unpraktisch ist, so haben sich die meisten Chemiker auf einem Kompromifs zwischen diesen beiden Extremen geeinigt und nehmen O = 16.000 als Basis der Atomgewichte an.

Erstens wird durch das Beziehen der Atomgewichte auf diese Basis das prinzipiell wichtige Moment hervorgehoben, dafs die Atomgewichtszahlen nur relativ sind, indem sie nur das Verhältnis der Massen ausdrücken, in welchem sich die chemischen Grundstoffe mit einander verbinden oder auf einander wirken.

Ferner hat das Beziehen der Atomgewichte aller Elemente auf diese unveränderliche Basis den grofsen Vorteil, dafs die gegenwärtig gebräuchlichen Zahlen, von denen viele und zwar die wichtigsten seit langer Zeit, z. B. seit dem Erscheinen der klassischen Publikationen von Stas gewissermafsen ein Bürgerrecht in unserer Wissenschaft erhalten haben, nur dann eine Abänderung erfahren, wenn mit genaueren Hilfsmitteln genauere Resultate erhalten werden, sie bleiben aber unbeeinflufst von einer genaueren Ermittelung des am allerschwierigsten zu bestimmenden Verhältnisses, d. i. des Verhältnisses zwischen dem Wasserstoff und dem Sauerstoff. Wenn wir heute für das Silber und Brom die Zahlen Ag = 107.93, Br = 79.95, d. h. dieselben Zahlen behalten, welche seit 35 Jahren von den meisten Chemikern benutzt werden, so wird damit auch einer Forderung des Hallenser Zirkulars Genüge gethan, wenn auch diese Zahlen, auf denen eigentlich die neuesten und zuverlässigsten Atomgewichte (z. B. die von Richards bestimmten) begründet, keine runden Zahlen sind.

Der Verfasser hat wiederholt die Gelegenheit gehabt, seine höchste Bewunderung für die klassischen Arbeiten MORLEY's auszusprechen. Wie hoch man aber das Resultat dieser Arbeiten, welche das Verhältnis H : O = 1 : 15.879 ergeben haben, auch schätzen mag, so stehen ihm doch die um ein Geringes abweichenden Resultate der nicht minder genauen und mit den modernsten Hilfsmitteln ausgeführten Arbeiten von COOKE und RICHARDS, DITTMAR und HENDERSON sowie von JUL. THOMSEN gegenüber, welche zu dem Resultat H : O = 1 : 15.867—15.869 geführt haben. Obwohl also die Wissenschaft in dieser Beziehung einen so gewaltigen Fortschritt gemacht hat, daſs man mit groſser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daſs das Atomgewicht des auf H = 1 bezogenen Sauerstoffs zwischen 15.869 und 15.879 liegt, die Unsicherheit also nur 0.01, d. i. nur $^1/_{1588}$ des Wertes beträgt, gegenüber dem Fehler vor STAS, d. h. $^1/_{125}$, so erscheint doch die auf H = 1 bezogene Atomgewichtsreihe mit einer Unsicherheit,[1] mit einem Fehler behaftet, welcher sich bei der auf O = 16 bezogenen Atomgewichtsreihe nicht wiederfindet. Die dadurch bedingte Unsicherheit in dem Atomgewicht des Silbers, welches demnach zwischen 107.04 und 107.11 liegen würde, steigt auf 0.07 und erreicht mindestens das Zwanzigfache der Unsicherheit des Atomgewichtes dieses Elementes. Beim Uran würde diese Unsicherheit sogar 0.15 betragen.

Betrachtet man die beiden Atomgewichtsreihen, d. h. die auf H = 1 und die auf O = 16 bezogene als Konstanten der Natur vom Standpunkte der messenden Wissenschaften, so wird man unter den beiden parallelen Reihen dieser Konstanten unbedingt derjenigen den Vorzug geben müssen, welche mit geringeren Fehlern behaftet ist, und das ist in diesem Falle unzweifelhaft die auf O = 16 bezogene Atomgewichtsreihe.

Es sei mir noch erlaubt eine Begebenheit kurz anzuführen, welche die vorliegende Angelegenheit besser als etwas anderes von der praktischen Seite aus beleuchtet.

---

[1] Ich spreche hier ausdrücklich von einer Unsicherheit oder allgemein von einem Fehler, nicht aber von dem nach den Methoden der Wahrscheinlichkeitslehre und ihren bekannten Formeln berechneten sogen. „wahrscheinlichem Fehler", denn ein solcher Fehler einer oder mehrerer Reihen von Atomgewichtsbestimmungen kann, wie dies z. B. bei den seltenen Elementen vorgekommen ist, ziemlich klein sein und doch kann die Unsicherheit dieser Zahlen in ihre Einheiten fallen. Denn der wahrscheinliche Fehler bezieht sich nur auf Experimentalzahlen, nicht aber auf die Homogenität bezw. Heterogenität des Materiales.

Bei Gelegenheit des Meetings der British Association in Toronto, Canada, im Jahre 1897 wurden in der chemischen Sektion von TH. W. RICHARDS und vom Verfasser Resultate neuer Atomgewichtsbestimmungen mitgeteilt. Die anwesenden Chemiker — und es waren Hunderte zugegen — versuchten die mitgeteilten Resultate mit den bisherigen der im Hörsaale hängenden Atomgewichtstafel zu vergleichen, aber man sah nur verlegenes Kopfschütteln. Nach dem Vortrage von RICHARDS machte ich darauf aufmerksam, dafs eine solche Vergleichung ein eitles Unternehmen ist, denn unsere Zahlen seien auf O = 16 bezogen, während die Tafel die ganz ungewohnten auf H = 1, O = 15.88 bezogenen Zahlen enthalte. Auf meine Anfrage, ob die unschätzbaren und klassischen Arbeiten MORLEY's den Zweck hätten, die gebräuchlichen auf O = 16 bezogenen Atomgewichte abzuschaffen, folgte eine Diskussion, an der sich Autoritäten ersten Ranges wie CLARKE, MORLEY, RICHARDS und andere beteiligten. Es wurde das Unpraktische der auf H = 1 bezogenen neuen Atomgewichtsreihe auf das Eklatanteste dargethan und die Versammlung sprach sich einstimmig für die praktische Verwendung der auf O = 16 bezogenen Atomgewichtsreihe aus.

Im Momente aber, wo für die Zwecke der Wissenschaft, sowie ihrer praktischen Anwendung die auf O = 16 bezogenen Atomgewichte sich einzubürgern beginnen, tritt eine Reihe von sehr angesehenen Hochschullehrern auf, welche in dem Hallenser Zirkular die Wiedereinführung der Wasserstoffeinheit vorschlägt und wie folgt verteidigt: „Der Unterricht darf keine Schädigung erleiden, in den lichtvollen Aufbau des Volumgesetzes, der Wertigkeitslehre soll kein Schatten von Unklarheit eindringen. Die Rücksicht auf das Verständnis der werdenden Chemiker wird uns daher unter allen Umständen nötigen, beim Unterricht und in unseren Lehrbüchern an den DALTON'schen Zahlen festzuhalten.“ (Unter der letzteren Bezeichnung werden aber nicht etwa die DALTON'schen Originalzahlen H = 1, O = 5.5, N = 4.2, C = 4.3, P = 7.2 verstanden, sondern die neuen auf H = 1 bezogenen Atomgewichte.)

Es drängt sich unwillkürlich die Frage auf: Soll sich die Wissenschaft nach den Bedürfnissen des Unterrichtes richten oder ist es Zweck und Bestimmung des Unterrichtes dasjenige zu lehren, was die Wissenschaft als richtig und zweckmäfsig anerkannt hat?

Wäre zur Zeit des Kampfes zwischen der Verbrennungslehre LAVOISIER's und den nicht minder geistreichen Lehren der Phlogi-

stiker ein allgemeiner chemischer Unterricht eingeführt gewesen, so könnte man sich leicht vorstellen, dafs es nicht an Stimmen gefehlt hätte, welche behaupteten, dafs unter den Prinzipien der neuen Lehre der Unterricht leidet! Aber man braucht nicht einmal so weit zurückzugehen. Viele der lebenden Chemiker werden sich erinnern, dafs zu Beginn der sechziger Jahre, als die auf die Äquivalentzahlen basierte „dualistische" Anschauungsweise der „unitaren", auf unsere Atomgewichte basierten Lehre zu weichen begann, die alte Lehre von verschiedenen Pädagogen als die für den Unterricht zweckmäfsigere noch jahrelang beibehalten wurde, ja sogar dafs es Hochschulen gab, auf denen die anorganische Chemie „dualistisch", die organische dagegen „unitar" vorgetragen wurde! Und auch heute finden sich Stimmen, welche damit unzufrieden zu sein scheinen, dafs durch die Einverleibung der Lehren der in rascher und mächtiger Entwickelung sich befindenden physikalischen Chemie, statt der festgetretenen Pfade unserer Wissenschaft, beim Unterricht teilweise neue Bahnen betreten werden müssen. Und das sind wahre Revolutionen im Vergleich zu dem, um was es sich hier handelt, d. i. zu den scheinbaren Schwierigkeiten des Unterrichtes auf Grundlage der auf O = 16 bezogenen Atomgewichte!

Es ist mir und sicher einer grofsen Anzahl von Chemikern ganz unbegreiflich, warum der Unterricht eine Schädigung erleiden sollte, wenn bei demselben eine Reihe von Konstanten der Natur zur Grundlage genommen wird, welche von einer gewaltigen Mehrzahl von Theoretikern und Praktikern benutzt wird und welche diese Mehrzahl aus sehr gewichtigen Gründen nicht aufgeben wird und kann!

Sicherlich steht es jedem Hochschullehrer frei, seine fortgeschrittenen Hörer darauf aufmerksam zu machen, dafs neben der in der wissenschaftlichen Praxis benutzten, auf O = 16 bezogenen Atomgewichtsreihe noch eine andere theoretisch interessante Reihe von Atomgewichtszahlen existiert, welche auf die Wasserstoffeinheit bezogen ist, so dafs sich Zahlen wie O = 15.879 u. s. w. ergeben. Es enthält ja das klassische Werk von Clarke[1] und seine alljährlichen „Reports" beide Atomgewichtsreihen und auch Richards, ein eifriger Anhänger von O = 16, drückt seine Atomgewichtsbestimmungen gleichzeitig in beiden Systemen aus. Der Verfasser macht ebenfalls in seinen speziellen Vorlesungen über Atomgewichts-

[1] Clarke, A Recalculation of Atomic weights, Washington 1897.

bestimmungen auf die beiden Reihen und ihren Unterschied, auf die Geschichte des Kampfes zwischen H = 1 und O = 16, sowie auf eine Reihe feinerer Details aufmerksam. Es mufs aber für einen grofsen Fehler gehalten und erklärt werden, den Unterricht ausschliefslich auf Grundlage der neuen Atomgewichtsreihe H = 1, O = 15.88 zu erteilen und dieselbe den für Anfänger geschriebenen Lehrbüchern zu Grunde zu legen, denn dann wird unfehlbar das erreicht, was das Hallenser Zirkular befürchtet: „Es wird Zwiespalt und Verwirrung die notwendige Folge sein, statt der von uns allen erstrebten Einigkeit“.

Weiter heifst es im Hallenser Zirkular:

„In den lichtvollen Aufbau des Volumgesetzes soll kein Schatten von Unklarheit eindringen.“

Nach dem Avogadro-Gerhardt'schen Gesetze enthalten gleiche Volumina von Gasen und Dämpfen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Molekeln. Dieses Gesetz ist aber nur ein Ideal, ein Postulat, und ist bekanntlich nicht absolut richtig. Beim elementaren Unterricht in einer so schwierigen und komplizierten Wissenschaft, wie die Chemie, wird jeder vernünftige Lehrer ein Kompromifs machen müssen zwischen dem, was man überhaupt heute über diesen Gegenstand weifs, und zwischen dem, was dem Fassungsvermögen der Anfänger zugänglich ist. Man wird ihnen nicht in den ersten Vorlesungen erklären, dafs kein einziges Gas (noch weniger ein Dampf) im gleichen Volum die gleiche Anzahl Molekeln enthält wie irgend ein anderes, dafs das Gesetz nur dann richtig ist, wenn wir den ungleichen Einflufs der Temperatur und des Druckes auf die verschiedenen Gase eliminieren, dafs es also nur beim Druck = 0 und beim absoluten Nullpunkt gilt, dafs deshalb auch z. B. bei 0^0 und 760 mm Druck die Dichten der Gase den aus stöchiometrischen Bestimmungen sich ergebenden Molekulargewichten nicht proportional sind und dafs speziell die Volumgewichte zweiatomiger Gase nicht den Atomgewichten proportional sind. Zur Zeit der Herrschaft des unrichtigen Verhältnisses H:O = 1:15.96 hat man (siehe z. B. Roscoe-Schorlemmer's kurzes Lehrbuch der Chemie, IV. Aufl., S. 434) auf die schönste Übereinstimmung zwischen den Volumgewichten (V) und den Atomgewichten von Stas (A) hingewiesen und führte als eklatante Beispiele dieser Übereinstimmung die folgenden Daten an: H : V = 1, A = 1; O: V = 15.96, A = 15.96; N : V = 14.01, A = 14.02 u. s. w. Heute wissen wir, dafs diese Übereinstimmung nur zufällig, also

scheinbar ist, da die Zahlen einfach unrichtig sind, die alte, auf die unrichtige „Dichte" 0.06926 (Luft = 1) sich beziehende Wasserstoffeinheit nicht ausgenommen. Man wufste damals nicht, dafs evakuierte Glasballons unter dem Drucke der Luft zusammenschrumpfen und deshalb beim Wägen weniger Luft verdrängen als Gefäfse, welche Gase unter gewöhnlichem Druck enthalten, ferner wufste man nicht, dafs man den Wasserstoff weder durch Chlorcalcium, noch durch Schwefelsäure trocknen darf, da er im ersten Falle Wasserdampf, im zweiten Falle Schwefeldioxyd enthält. Man wufste nicht, dafs es ungemein schwer sei, reinen Wasserstoff darzustellen, unmöglich aber reinen Stickstoff (dies ist selbst Rayleigh und Ramsay nicht gelungen), und dafs der Stickstoff aus atmosphärischer Luft, aus einem Gemisch von mindestens sechs Gasen bestehe. Man wufste nicht, dafs die Zusammensetzung der Luft innerhalb enger Grenzen variiert, weshalb man die Dichte der Gase heute nicht mehr auf Luft = 1 bezieht, sondern unter Dichte eines Gases jetzt das Gewicht eines Liters Gas bei 0°, 760 mm und auf 45° geogr. Breite und Meeresniveau versteht. Von allen Gasen wurde am genauesten die Dichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs bestimmt und das Verhältnis ihrer Dichten ist H : O = 0.089873 : 1.42900 = 1 : 15.900, während die Atomgewichte in dem Verhältnis H : O = 1 : 15.879 zu einander stehen, also das Volumgewicht des Sauerstoffs ist seinem Atomgewicht nicht genau proportional! Es ist demnach unzulässig, das Volumgewicht des Sauerstoffs (bei H = 1) zu O = 15.88 anzugeben, denn kein mathematisch denkender Mensch kann doch die wahre Zahl 15.900 zu 15.88 abrunden!

Das Gay-Lussac'sche Gesetz: „Die Volumina der mit einander reagierenden Gase stehen zu einander in einfachen, durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen" ist ebenfalls nur annähernd richtig, denn es existiert kein einziger Fall, wo dasselbe genau gelten würde. In keinem Falle wurde aber das Volumverhältnis der reagierenden Gase so genau untersucht wie beim Wasserstoff und Sauerstoff, und hier ergab sich, dafs sich aus dem schon oben erwähnten Grunde 2.00245 Volumina Wasserstoff mit einem Volum Sauerstoff zu Wasser verbinden. Es wäre sicher kein pädagogischer Vorteil, wenn man Anfängern bei der Erklärung der Volumgesetze solche wissenschaftliche Feinheiten mitteilen wollte, denn es würde dieselben nur irre führen.

Also auch die Anhänger der Wasserstoffeinheit können sich

nicht darauf berufen, dafs beim Wasserstoff die Gewichtseinheit mit der Volumeinheit zusammenfällt.

Wenn dies aber nicht genau der Fall ist, dann ist es ziemlich gleichgültig, ob die bei der ersten Erklärung der beiden Volumgesetze benutzte Vereinfachung von dem, was wir jetzt als Wahrheit betrachten, um ein kleines mehr oder weniger abweicht. In dem ersten Stadium des Hochschulunterrichtes wird es am zweckmäfsigsten sein — schon mit Rücksicht auf das Gedächtnis und das Fassungsvermögen der Anfänger — sich bei der Erklärung der beiden Volumgesetze der abgerundeten Zahlen wie H = 1, O = 16, C = 12, N = 14, Cl = 35.5 zu bedienen und darauf hinzuweisen, dafs in der gleichen Volumeinheit von 11.2 Litern die betreffende Zahl in Grammen enthalten ist. Erst später wird man sagen können, dafs von allen diesen Gasen der Sauerstoff verhältnismäfsig am leichtesten rein darstellbar ist und deshalb nicht nur für Atomgewichte, sondern auch für Gase als Grundlage genommen wird und dafs die Volumgewichte der anderen Gase auf die 16 g wiegende Volumeinheit Sauerstoff, die theoretischen Molekulargewichte aber auf O_2 = 32 bezogen werden, und dafs hierbei die Volumeinheit Wasserstoff nicht genau H = 1 g, sondern ungefähr 1.008 g wiegt (oder genau 1.00638 g, was der stöchiometrisch ermittelten Zahl H = 1.00762 sehr nahe kommt, aber doch mit derselben nicht identisch ist).

„In den lichtvollen Aufbau der Wertigkeitslehre soll kein Schatten von Unklarheit eindringen."

Seit mehr als 25 Jahren hat der Verfasser die Wertigkeitslehre mit dem lebhaftesten Interesse verfolgt und zu einer Zeit, wo das periodische System noch nicht allgemein als Grundlage des chemischen Unterrichtes angewendet wurde, die Beziehungen zwischen der Wertigkeit der Elemente und ihrer Stellung im periodischen System einer konsequenten Analyse unterzogen.[1] Aber in Bezug auf die vorliegende These des Hallenser Zirkulars kann er nur ausrufen: „Das ist zu viel verlangt!"

Wenn wir die Geschichte der Wertigkeitslehre und ihrer Entwickelung aus der Theorie der Typen verfolgen, so kommen wir zu dem merkwürdigen Resultat, dafs die Wertigkeitslehre nur im ersten

---

[1] Brauner, *Monatsh. Chem.* 3 (1882), 1—60. In dieser Abhandlung wurde u. a. gezeigt, dafs das Aluminium nicht vierwertig, sondern dreiwertig ist, und dafs sein Chlorid die Molekel $AlCl_3$ besitzen mufs, was auch später bestätigt wurde.

Stadium ihrer Entwickelung konsequent war, d. h. zu einer Zeit als sie unserer heutigen Ansicht nach unrichtig war. Das war die Lehre KEKULÉ's und seiner Schule, welche die Elemente H, K, Cl u. s. w. in allen Verbindungen als einwertig, O, S u. s. w. als zweiwertig, N, P u. s. w. als dreiwertig, und C, Si als vierwertig betrachtete und keine höhere Valenz als vier annahm, also die Lehre von der konstanten Valenz. Wie bequem war diese Lehre für den chemischen Unterricht! Man möchte kaum glauben, dafs aus diesem Grunde diese falsche Lehre noch heute in einigen in österreichischen Mittelschulen benutzten und offiziell gebilligten Lehrbüchern spukt! Es hat seinen guten Grund gehabt, dafs KEKULÉ und seine Schule an dieser Lehre so unerschütterlich festhielt, als sie der Lehre von der wechselnden Valenz zu weichen begann.

Die Ansichten BUTLEROW's und ERLENMEYER's über die Hexavalenz des Schwefels gaben der typischen Valenzlehre den ersten Schlag und als die in der alten (Äquivalent-)Schreibweise ausgedrückten Ansichten FRANKLAND's und KOLBE's richtig interpretiert wurden, war die Lehre von der konstanten Valenz nicht mehr zu retten.

Heute wissen wir, dafs BLOMSTRAND 1869 Recht hatte, als er die Valenz nur für einen Ausdruck des Gesetzes der multiplen Proportionen betrachtete, wobei, wie wir jetzt wissen, jede Gruppe des periodischen Systems und jedes Element innerhalb derselben seine Individualität zur Geltung bringt. Als eine Grundeigenschaft der Atome der Elemente betrachten wir aber die Valenz längst nicht mehr, und von dem Prinzip der konstanten Valenz ist nur so viel erhalten geblieben, dafs die Nummer der vertikalen Gruppe des periodischen Systems die Maximalvalenz der in derselben enthaltenen Elemente andeutet.

Jedermann ist es bekannt, dafs die Wertigkeitslehre in der organischen Chemie vorzügliche Dienste leistet, aber der Wunsch, die Valenzlehre in der anorganischen Chemie ohne einen „Schatten von Unklarheit“ zum Ausdruck zu bringen, bleibt von Tag zu Tag weniger erfüllbar, und das Zurückgehen zur Wasserstoffeinheit vermag die Wertigkeitslehre von den sogar sehr starken Schatten der Unklarheit nicht zu befreien.

Kann einer der Herren, welche an die Valenzlehre das obige Postulat gestellt haben, auf Grund der Wertigkeitslehre genau sagen: welche Constitution das sauere Kaliumacetat besitzt, ob der Sauerstoff im Wasserstoffsuperoxyd ein-, zwei-, drei- oder vierwertig ist,

wievielwertig der Schwefel in den schwefligsauren Salzen ist, welche Valenz die betreffenden Elemente in den Polyhalogenverbindungen oder den Polysulfiden der Metalle der ersten und zweiten Gruppe besitzen? Läſst sich auf Grund der heutigen Valenzlehre eine ganz klare Vorstellung über die Constitution der zahlreichen „complexen“ Verbindungen (z. B. der Metallammoniake und der Halogendoppelverbindungen) gewinnen? Es sei mir erspart noch andere zahlreiche schwache Punkte unserer heutigen Valenzlehre hervorzuheben und erlaubt nur darauf hinzuweisen, daſs z. B. MENDELEJEFF, der sicher hervorragende Verdienste um das Brauchbare unserer heutigen Valenzlehre besitzt, in seinen unvergleichlichen „Grundlagen“ von dieser Lehre nicht allzuviel und von der Strukturlehre gar keinen Gebrauch macht.

Wenn aber das Hallenser Zirkular etwa meint, daſs der Wasserstoff nur dann als Einheit oder Maſs der Valenz brauchbar ist, wenn wir die Wasserstoffeinheit als Maſs der Atomgewichte beibehalten, so glaube ich im Einverständnis mit einer groſsen Anzahl von Fachgenossen erklären zu dürfen, daſs diese beiden Einheiten nicht notwendigerweise mit einander zusammenhängen; die Valenz als eine periodische Funktion der Atomgewichte ist durchaus nicht von den Decimalstellen der sie ausdrückenden Zahlen abhängig und die Thatsache, daſs der Kohlenstoff im Methan eine viermal so groſse Valenz als der Wasserstoff hat, kommt ebensogut zum Ausdruck wenn man die Atomgewichte $O = 100$, $H = 6.297$ und $C = 75$ annehmen würde.

Daſs sich endlich auch die wissenschaftlichen Grundlagen der volumetrischen Analyse unter Benutzung der heute gebräuchlichen, auf die Basis $O = 16$ bezogenen Atomgewichte erklären lassen, brauche ich wohl kaum hervorzuheben.

Ich habe im Vorhergehenden öfters den Ausdruck „DALTON'sche Einheit“ benutzt, wobei ich mich der Anführungszeichen bediente. Es ist aber für jeden mathematisch denkenden Chemiker klar ersichtlich, daſs die jetzige Wasserstoffeinheit mit der DALTON'schen Wasserstoffeinheit nicht identisch ist, denn DALTON bestimmte das Verhältnis, in welchem sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff zu Wasser verbindet, zu $1:5.5$, und da dieses Verhältnis von dem als richtig anerkannten und zwischen $1:7.9345$ und $1:7.9395$ liegenden um ein Bedeutendes abweicht, so müssen beide Grundzahlen mit bedeutenden Fehlern behaftet sein, d. h. sowohl die Wasserstoff-

einheit, mit welcher die Atomgewichte gemessen wurden, als auch die damit gemessene Zahl 5.5 für den Sauerstoff.

Aber auch die „Wasserstoffeinheiten“ der stöchiometrischen Verhältnisse H:O = 1:16, H:O = 1:15.96 und H:O = 1:15.88 und der damit zusammenhängenden drei Atomgewichtsreihen sind nicht identisch. Denn z. B. zur Zeit der Gültigkeit des Verhältnisses H:O = 1:15.96 stützte sich dasselbe auf die Resultate der nicht ganz richtig ausgeführten Wassersynthese von Dumas, andererseits auf die nicht ganz richtig korrigierten und interpretierten Data Regnault's über das Verhältnis der Dichte des Wasserstoffs zu derjenigen des Sauerstoffs. Beim näheren Studium der Data Regnault's im Lichte unserer heutigen Kenntnisse finden wir, dafs von den beiden ehemaligen Grundzahlen H = 1 und O = 15.96 die Wasserstoffeinheit mit einem viel gröfseren Fehler behaftet ist als die Sauerstoffzahl. Denn als der Betrag der „Rayleigh-Korrektion“ von Crafts mit dem Regnault'schen Ballon ermittelt wurde, änderte sich die „Dichte“ des Sauerstoffs von 1.10563 auf 1.10562, also nur um $^{1}/_{110563}$ d. h. um 0.0009 $^{0}/_{0}$ des ganzen Wertes, während die Dichte des Wasserstoffs von 0.069263 auf 0.06949 stieg, also sich um $^{227}/_{69263}$, d. h. um 0.3277 $^{0}/_{0}$ des ganzen Wertes änderte. Das Verhältnis beider Fehler zu einander ist fO:fH = 1:362.4. Um diesen Betrag hat sich die Mafseinheit H im Verhältnis zu der damit gemessenen Gröfse O geändert!

Zur Zeit der Gültigkeit des Dumas-Regnault'schen Verhältnisses H:O = 1:15.96 wurde aus den Stas'schen Arbeiten die Zahl Ag = 107.66 abgeleitet. Heute sollte sich dieselbe zu Ag = 107.108 ändern, ohne dafs irgend welche genauere Experimente als diejenigen von Stas über das Atomgewicht des Silbers gemacht worden wären. Ist es nicht ein hinreichender Beweis, dafs die „Wasserstoffeinheit“, mit welcher man die übrigen Atomgewichte indirekt zu messen trachtet, eine andere geworden ist, und zwar eine gröfsere, da sie in die Constante weniger oftmals hineingeht? Welchen Wert kann eine Grundmafseinheit haben, deren Gröfse sich von Fall zu Fall ändert und erst aus den mit Hilfe derselben zu wessenden Konstanten ermittelt wird?

Dies ist eine Folge des grofsen Fehlers, welche die Anhänger der „Wasserstoffeinheit“ begehen, indem sie den ganzen Fehler des Atomgewichtes des Wasserstoffs auf den Sauerstoff und auf alle übrigen Elemente werfen.

Wer möchte bei solchem Sachverhalt leugnen, dafs wir viel

logischer vorgehen, wenn wir die einst als richtig angesehene, heute zwar willkürliche aber dafür unveränderliche Zahl O = 16.000... als fixe Basis annehmen und den Fehler des Atomgewichtes des Wasserstoffs auf dem Wasserstoff belassen, zu welchem er einzig gehört, so dafs dessen Atomgewicht von H = 1 zunächst auf H = 1.0025 gewachsen ist, bis es infolge genauerer Erkenntnis heute H = 1.00762 geworden ist, aber eventuell noch auf H = 1.00826 wachsen kann, alle übrigen Atomgewichte von dem Fehler des Wasserstoffs aber unberührt bleiben?

Wer so vollständig von der prinzipiellen wissenschaftlichen Korrektheit, Richtigkeit und Zweckmäfsigkeit der Zahl O = 16 als unveränderlichen Basis der Atomgewichte überzeugt ist, wie die Majorität der internationalen Atomgewichtskommission, sowie die zahlreichen Anhänger derselben, der wird sich durch keine vermeintlichen pädagogischen Gründe bewegen lassen, von derselben abzukommen, wenn eine zwar angesehene aber doch relativ kleine Minorität von den verschiedenen Wasserstoff-einheiten heute die gröfste derselben als Mafseinheit der Atomgewichte verteidigt.

Jeder moderne Hochschullehrer ist selbstverständlich berechtigt, die werdenden Chemiker in dem entsprechenden Stadium des chemischen Unterrichtes auf beide, ja sogar noch auf andere, historisch interessante Atomgewichtsreihen aufmerksam zu machen, aber damit in Lehrbüchern und in der wissenschaftlichen Praxis kein Zwiespalt und keine Verwirrung entstehe, ist es sehr erwünscht, dafs die Minorität zu den wissenschaftlich begründeten, auf die einzige unveränderliche Basis O = 16 bezogenen Atomgewichten zurückkehre.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, nachdem die hauptsächlichsten Einwendungen[1] gegen die allgemeine Annehmbarkeit der Basis O = 16 gewissenhaft erwogen und, wie ich glaube, widerlegt wurden, die wichtigsten Punkte dieser Abhandlung zu rekapitulieren.

---

[1] Ich kann nicht begreifen, welchen vorteilhaften Einflufs auf die klassischen Arbeiten Emil Fischer's über die „Zuckersynthese" (auch ein Argument gegen O = 16!) es gehabt haben soll, dafs man zur Zeit der Ausführung derselben die unrichtige Wasserstoffeinheit als richtig annahm, bin aber überzeugt, dafs der genannte geniale Forscher durch die gleichzeitige Annahme der ebenfalls unrichtigen „Nichteinheit" O = 15.96 in der Lösung seiner Aufgabe nicht gehindert wurde.

1. Es giebt keine rein wissenschaftlichen, sowie praktisch wissenschaftlichen Gründe, welche die Majorität der Chemiker veranlassen könnten, das jetzt fast allgemein gebräuchliche, auf die Basis O = 16 bezogene System der Atomgewichte aufzugeben und dafür die neuen, ganz ungewohnten, auf H = 1, O = 15.88 bezogenen Atomgewichte anzunehmen.

2. Das auch in der Chemie geltende Prinzip der messenden Wissenschaften: von zwei parallelen Zahlenreihen von Konstanten diejenige zu verwenden, welche von einem durch die ganze Reihe gehenden und mit der absoluten Gröfse der Zahlen wachsenden Fehler (Unsicherheit) frei ist, gebietet uns sogar, der auf der unveränderlichen Basis O = 16 bezogenen Atomgewichtsreihe unbedingt den Vorzug zu geben.

3. Abgesehen davon, dafs bei der Erwägung wissenschaftlicher Fragen auch nur wissenschaftliche und nicht pädagogische Momente entscheidend sind, giebt es keine pädagogischen Momente, welche uns bewegen könnten, den oben dargelegten Standpunkt zu verlassen und sowohl in die Praxis des Unterrichtes, als auch in die Praxis der Wissenschaft die neuen auf H = 1, O = 15.88 bezogenen Atomgewichtszahlen einzuführen.

Denn unter Beibehaltung des wissenschaftlich bewährten Systems O = 16:

a) Erleidet der chemische Unterricht keine Schädigung.

b) Die Volumgesetze lassen sich ganz lichtvoll aufbauen, wenn man den Sauerstoff als Basis annimmt, während beim Ausgehen von dem Wasserstoffeinheitssysteme die gerühmte Übereinstimmung gewisser Grundzahlen nicht besteht. Bei beiden Systemen giebt es eine Reihe von wissenschaftlichen „Feinheiten", deren Behandlung in der ersten Stufe des Hochschulunterrichtes die werdenden Chemiker nur irreführen würde, und man mufs sich deshalb nur mit einer Annäherung an die Wahrheit begnügen.

c) Auf die Erklärung der Wertigkeitslehre ist es von keinem Einflufs, ob man sich dabei der einen oder der anderen oder der abgerundeten Atomgewichtsreihe bedient.

Prag, am 22. November 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. November 1900.

Litteraturübersicht.

Anorganische Chemie.

Über die Krystallisation des Goldes, von A. DITTE. (*Compt. rend.* **131**, 143—149.)

Über Blei- und Cadmiumferrocyanide, von E. H. MILLER u. H. FISHER. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 537—543.)

Über einige isomere Halogenverbindungen des Thalliums und die Konstitution der Doppelsalze, von ALLERTON S. CUSHMAN. (*Amer. Chem. Journ.* **24**, 222—242.)

Der Verfasser hat auf eine Suspension von Thalliumbromür in heifsem Wasser eine verdünnte Lösung von Thalliumchlorid einwirken lassen und dadurch ein orangefarbenes Salz erhalten, das er als $Te(Cl)_3$: 3 TlBr anspricht. Umgekehrt lieferte ihm die Behandlung von Thalliumchlorür mit Thalliumbromid ein dunkelblutrotes Salz, das als $TlBr_3.3TlCl$ angesprochen wird. Die Eigenschaften dieser Verbindungen findet der Verfasser teils im Widerspruch, teils im Einklange mit der WERNER'schen Theorie. — Da sich die beschriebenen Salze doch aus wässeriger Lösung abscheiden, so ist schwer zu verstehen, wie sich diese Salze auf dem angegebenen Wege bilden können. Der Referent ist geneigt, die Produkte als etwas ganz anderes aufzufassen. *F. W. Küster.*

Ursache des Gewichtsverlustes von Handelsplatin beim Erhitzen unter gewissen Bedingungen, von ROBERT W. HALL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 494—501.)

Als Platin in verschiedenen Atmosphären erhitzt wurde, zeigte sich nur in den oxydierend wirkenden ein Gewichtsverlust. Da sich in diesem Falle hinter dem Platin im kalten Ende der verwendeten Röhren ein Platinsublimat ansetzte, so scheint es sich um die Bildung flüchtiger Oxyde zu handeln, die in niederer Temperatur wieder zerfielen.

F. W. Küster.

Bemerkung zu der Abhandlung über Platinverbindungen mit Hydroxylamin, von RUDOLF UHLENHUTH. (*Lieb. Ann.* **312**, 235—236.)

Über das Platintetrabromid, von A. MIOLATI und J. BELLUCCI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **9**, II, 140—146.)

Über die Pentachlorplatinsäure, von A. MIOLATI und J. BELLUCCI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **9**, II, 51—57 u. 97—102.)

Beitrag zum Studium des Rutheniums und seiner Verbindungen, von U. ANTONY und A. LUCCHESI. (*Gazz. chim.* **30**, II, 71—76.)

Über das Verhalten des Rhodiums in Edelmetalllegierungen, von HEINRICH RÖSSLER. (*Chem. Ztg.* **24**, 733—735.)

Über die beiden Borsiliciumverbindungen SiB_3 und SiB_6, von HENRY MOISSAN und ALFRED STOCK. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2125 bis 2131.)

Bemerkungen über Aluminiumhydroxyd, von E. T. ALLEN. (*Chem. News* **82**, 75—76.)

Über einige Spektren von seltenen Erden, von EUG. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* **131**, 387—389.)

Über das Gadolinium, von EUG. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* **131**, 343 bis 345.)

Zusammensetzung und Bestimmung von Ceroxalat, von FREDERIK P. POWER und FRANK SHEDDEN. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **19**, 636—642.)

Über die Doppelnitrate des vierwertigen Cers und des Thoriums, von RICHARD JOS. MEYER und RICHARD JACOBY. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2135—2140.)

Untersuchung des käuflichen Thoriumnitrats und der Auer'schen Glühkörper, von W. MUTHMANN und E. BAUR. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2028—2031.)

Chemische Konstitution des Stahles; Einfluſs des Härtens auf den Verbindungszustand der Elemente auſser Kohlenstoff, von CARNOT und GOUTAL. (*Compt. rend.* **131**, 92—96.)

Die Bindungsart des Schwefels und Phosphors wird durch das Härten nicht beeinfluſst, wohl aber die des Arsenes, dessen Verbindung Fe_2As beim langsamen Abkühlen zerfällt. *F. W. Küster.*

Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre, von H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 436—487.)

Wenn Schmelzflüsse von Eisen mit hohem Kohlenstoffgehalt langsam abgekühlt werden, so scheidet sich bis herab zu 1130° Kohlenstoff als Graphit ab. 1130° ist ein eutektischer Punkt, bei welchem bei weiterer Wärmeentziehung ein eutektisches Gemisch von Graphit und Martensit krystallisiert. Dieses enthält in Summa 4.3 °/₀ Kohlenstoff. Der Martensit ist eine oberhalb 890° stabile feste Lösung von höchstens 2 °/₀ Kohlenstoff in einer als γ-Eisen bezeichneten Modifikation des Eisens. Wenn der Kohlenstoffgehalt vom vornherein kleiner ist, als 2 °/₀, so ändert

der Martensit bei fortschreitender Erstarrung dauernd seine Zusammensetzung, indem er immer kohlenstoffärmer wird. Bei weiterem Abkühlen scheidet der Martensit mehr und mehr seinen Kohlenstoff als Cementit Fe_3C mit 6.6 % C aus, unterhalb 690° existiert er überhaupt nicht mehr. Das an sich bei 770° bis 690° beständige β-Eisen wird hierbei übersprungen, so daſs sofort aus dem γ-Eisen das α-Eisen oder Ferrit entsteht. In diesem scheint Kohlenstoff garnicht löslich zu sein, so daſs bei seiner Bildung aller Kohlenstoff als Cementit zur Abscheidung gelangt. Bei sehr raschen Abkühlungen, Abschrecken und Härten, können diese Umwandlungen umgangen werden. Wegen der weiteren, sehr interessanten und für die Technik wichtigen Details muſs auf die Originalarbeit verwiesen werden. *F. W. Küster.*

Krystallisation von Stahl und Eisen, von John Parry. (*Chem. News* **82**, 28.)

Über die elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen, von F. W. Küster. (*Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Ärzte* **1899**, 124 bis 128.)

Das Nickel ist beträchtlich edler, als das Eisen, so daſs es aus seinen Sulfatlösungen bei einer durchschnittlich 0.1 Volt niederen Spannung herauskommt, als das Eisen. Man sollte daher erwarten, daſs aus Lösungen, welche beide Metalle in äquivalenten Mengen enthalten, zunächst das Nickel bei kleinen Stromdichten überwiegend herauskommen würde. Merkwürdigerweise aber ist es gerade umgekehrt, je kleiner die Stromdichte ist, je mehr Eisen kommt verhältnismäſsig heraus, so daſs man durch Extrapolation für die kleinsten Stromdichten zur Abscheidung reinen Eisens gelangt. Ebenso kommt Zink vor dem Eisen heraus. Diese sehr auffallenden Thatsachen sind wohl darauf zurückzuführen, daſs die Abscheidung der Metalle, die unedler sind als Wasserstoff, kein umkehrbarer Vorgang ist, es kommen nicht reine Metalle, sondern Hydrüre heraus, die sich in anderer Reihenfolge abscheiden, als die Reihenfolge, in welcher sich die Metalle nach ihrer Spannung auflösen. *F. W. Küster.*

Ferrichlorid in organischen Lösungsmitteln, von Oechsner de Coninck. (*Compt. rend.* **131**, 275—276.)

Über Ferrojodid, von C. Loring Jackson und J. H. Derby. (*Amer. Chem. Journ.* **24**, 15—31.)

Über Eisenpentacyanverbindungen, von K. A. Hofmann. (*Lieb. Ann.* **312**, 1—33.)

Über eine neue Farbenreaktion des Alkohols, von R. Grassini. (*L'Orosi* **23**, 224—225.)

Beim Überschichten einer mit Rhodankalium versetzten verdünnten Kobaltchlorürlösung mit Alkohol färbt sich letzterer himmelblau, und kann diese Farbreaktion zum qualitativen Nachweis von Alkohol wie von Kobalt dienen. *Schaum.*

Über die Darstellung des Natriumkobaltidnitrits und seine Anwendung zum Nachweis von Kalium, von EINAR BILMANN. (*Zeitschr. anal. Chem.* **39**, 284—289.)

Einwirkung von reduziertem Nickel auf Acetylen, von Paul SABATIER und J. B. SENDERENS. (*Compt. rend.* **131**, 187—190.)

Über die scheinbare Zersetzung des Nickelsulfates mit sieben Molekeln Krystallwasser am Licht, von D. DOBROSERDOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32**, 300—301.)

Über Hydrate des Manganjodürs, von P. KUSNEZOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32**, 290—297.)

Über die Passivität der Metalle, von W. HITTORF. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 385—402.)

Chromelement zur Gleichrichtung von Wechselströmen, von J. LIVINGSTON R. MORGAN und W. A. DUFF. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 311—334.)

Die isolierende Wirkung des Aluminiums als Anode führen die Verfasser auf Bildung eines Oxydhäutchens zurück, während sie beim Chrom mit HITTORF einen besonderen „aktiven" und „inaktiven" Zustand annehmen. *F. W. Küster.*

Über ein Ammoniakchromosulfat, von CH. LAURENT. (*Compt. rend.* **131**, 111—112.)

Über das blaue Molybdänoxyd, von MARCEL GUICHARD. (*Compt. rend.* **131**, 389—392.)

Eigenschaften des blauen Molybdänoxydes, von MARCEL GUICHARD. (*Compt. rend.* **131**, 419—421.)

Darstellung des blauen Molybdänoxyds und des metallischen Molybdäns, von ALLEN ROGERS und F. H. MITCHELL. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 350—351.)

Über die Reduktion des Wolframsäureanhydrids mit Zink, von MARCEL DELÉPINE. (*Compt. rend.* **131**, 184—187.)

Die Radioaktivität des Urans, von WILLIAM CROOKES. (*Proc. Royal Soc. London* **66**, 409—423.)

Die Strahlung des Urans, von HENRI BECQUEREL. (*Compt. rend.* **131**, 137—138.)

Aus den sehr interessanten Versuchen geht hervor, daſs sich die Radioaktivität des Uranes auf Baryum gewissermaſsen übertragen läſst. Denn als aus einer gemischten Lösung von Uranylchlorid und Baryumchlorid durch Schwefelsäure das Baryum als Sulfat ausgefällt wurde, erwies sich letzteres als stark radioaktiv, während das gelöst bleibende Uransalz einen Teil seiner Aktivität eingebüſst hatte. Wurde aus der Lösung des letzteren immer von neuem Baryumsulfat gefällt, so wurde

das Uransalz immer schwächer aktiv, jedoch schien etwa bei der 12. Fällung eine Grenze der Schwächung erreicht zu sein. Hieraus könnte man schliefsen, dafs dem Uransalz selbst eine eigene, schwache Aktivität inne wohnt, während die Hauptaktivität an einer anderen Substanz haftet, die mit dem Baryumsulfat ausfällt. — Für das hier in Frage kommende, geheimnisvolle Licht, das von dem ursprünglichen Uranpräparat ausgeht, ist übrigens Aluminium durchlässiger als Glas, während die Verhältnisse bei dem gereinigten Produkt umgekehrt liegen.

F. W. Küster.

Über Verbindungen der Fluorüberuransäure, von S. Lordkipanidse. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32**, 283—287.)

Analytische Chemie.

Theorie der fraktionierten Fällung von Neutralsalzen und ihre Anwendung in der analytischen Chemie, von Alexander Findlay. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 409—436.)

Verfasser erörtert zunächst die bekannten Beziehungen, welche Platz greifen, wenn man zur Lösung einer Ionenart eine gemischte Lösung zweier anderen Ionenarten setzt, deren jede mit der ersten zu einem schwer löslichen Niederschlag zusammenzutreten vermag. Die Ergebnisse werden dann auf die Fällung von $Pb^{\cdot\cdot}$ durch Gemische von J' und SO_4'' übertragen. Das Gleichgewicht:

$$PbSO_4 + 2J' \rightleftarrows PbJ_2 + SO''_4$$

wurde sowohl auf rein analytischem Wege wie auch durch Potentialmessung ermittelt, wobei mit genügender Übereinstimmung $0.25 < K < 0.30$ bei 25^0 ermittelt wurde.

F. W. Küster.

Titrimetrische Bestimmung von Zink mit Thiosulfat, von R. K. Meade. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 353—356.)

Apparate.

Neue Apparate aus Aluminium für die chemische Industrie, von W. C. Heraeus. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 744—745.)

Es ist gelungen, Aluminiumstücke durch Schweifsen zu verbinden. Die Schweifsung ist so ausgezeichnet, dafs die Schweifsstellen nicht erkennbar sind, wie man sich an Stücken überzeugen konnte, die auf der Münchener Naturforscherversammlung herumgereicht wurden.

F. W. Küster.

Verbesserter Goochtiegel, von W. C. Heraeus. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 745.)

Statt Asbest auf den Boden des Tiegels zu bringen; wird eine Schicht Platinschwamm auf den Boden derselben festgebrannt. Der

Schwamm hält sehr fest und bleibt doch vollkommen porös und durchlässig. Die so ausgerüsteten Tiegel sind leicht zu reinigen und man kann den in ihnen abfiltrierten Niederschlag leicht weiter untersuchen.

F. W. Küster.

Modifikationen der Bunsen'schen Vakuumpumpe, von MARTIN H. ITTNER. (*Amer. Chem. Journ.* **24**, 253—255.)

Neue Quecksilberpumpe, die in kürzester Zeit das höchste Vakuum erreichen läfst, von BERLEMONT und JOUARD. (*Compt. rend.* **131**, 110—111.)

Acetylen als Brenngas im chemischen Laboratorium, von ARTHUR LACHMANN. (*Amer. Chem. Journ.* **22**, 39—45.)

Nach den Versuchen des Verfassers ist Gasolingas dem Acetylen zum Gebrauch im Laboratorium entschieden vorzuziehen, denn letzteres ist sehr viel kostspieliger, umbequemer und gefährlich. *F. W. Küster.*

Bürette für genaue Gasanalysen, von ALFRED H. WHITE. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 343—349.)

Die Benutzung von Schwimmern bei Büretten, von KREITLING. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 829—836.)

Die von der Kaiserlichen Normalaichungskommission angestellten Versuche haben ergeben, dafs die Ablesungen mit Hilfe von Schwimmern nicht nur nicht genauer, sondern im Gegenteil direkt fehlerhafter werden. Dies Resultat stimmt mit der Erfahrung des Referenten durchaus überein. Ein einigermafsen geübter Beobachter kann an in 0.1 ccm geteilten, guten Büretten 0.01 bis 0.02 ccm ohne jedes Hilfsmittel mit Sicherheit ablesen, eine gröfsere Genauigkeit auch nur anzustreben ist zwecklos, da die anderweitigen Fehler gröfser zu sein pflegen, als die Ablesefehler.

F. W. Küster.

Über die Benutzung von Schwimmern bei Büretten, von G. LUNGE. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 936.)

Modell zur Ionenbewegung, von F. KOHLRAUSCH. (*Zeitsch. phys. Chem.* **34**, 559—560.)

Die Metastabilität des Westonkadmiumelementes und dessen Unbrauchbarkeit als Normalelement, von ERNST COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **34**, 621—631.)

Merkwürdige Abweichungen in der elektromotorischen Kraft mancher Westonelemente führten den Verfasser darauf, dafs es verschiedene Modifikationen des Cadmiumamalgames giebt, von welchen die eine unterhalb 23° instabil ist. *F. W. Küster.*

Über die Pentachlorplatinsäure.

Von

A. Miolati und I. Bellucci.

In einer Arbeit über das Platintetrachlorid[1] hat der eine von uns durch physikalische und chemische Mittel zu beweisen gesucht, dafs die wässerige Lösung des Platintetrachlorids eine Säure enthalte. Aus den Ergebnissen jener Untersuchung geht übereinstimmend hervor, dafs diese Säure zweibasisch ist und dafs nur einem ihrer vertretbaren Wasserstoffatome starke Säureeigenschaften zukommt, während das andere wenig abdissoziiert wird.

Die Säure, deren Formel $[PtCl_4(OH)_2]H_2$ ist, entsteht durch die Vereinigung von zwei Molekülen Wasser mit einem Molekül Platintetrachlorid, welches sich demnach wie ein Säureanhydrid verhalten würde, gerade wie das Anhydrid der schwefeligen oder dasjenige der Schwefelsäure. Das Platintetrachlorid war und ist doch noch das erste wohl definierte Beispiel eines Metallchlorids, welches, in Wasser aufgelöst, statt sich, wie die Mehrzahl der übrigen Metallchloride, elektrolytisch zu dissoziieren, mit dem Wasser verbindet, indem es gleichzeitig einem Wasserstoffatom des letzteren Säureeigenschaften zuerteilt.

Der eine von uns hat auch diese interessante Säure von einem anderen Standpunkt aus betrachtet, d. h. als Glied einer Reihe von Säuren, welche die Chlorplatinsäure $PtCl_6H_2$ mit der Platinsäure PtO_3H_2 oder $Pt(OH)_6H_2$ durch stufenweise Substitution des Chlors mit Hydroxylgruppen oder mit Sauerstoff verbinden würden.

$$PtCl_6H_2;\ [PtCl_5(OH)]H_2;\ [PtCl_4(OH)_2]H_2;\ [PtCl_3(OH)_3]H_2;$$
$$[PtCl_2(OH)_4]H_2;\ [PtCl(OH)_5]H_2;\ [Pt(OH)_6]H_2.$$

Diese Reihe von sieben Säuren ist noch sehr lückenhaft und unvollständig definiert. Nach der Arbeit des einen von uns kann man

[1] A. Miolati, *Z. anorg. Chem.* 22, 445.

sagen, dafs nur zwei der zu ihr gehörenden Säuren genügend charakterisiert sind und zwar die lang bekannte Hexachlorplatinsäure und die Tetrachlorplatinsäure. Über die übrigen Gliedern der Reihe hat man entweder einzelne, unvollständige Angaben oder gar nichts.[1]

Es ist uns von einem gewissen Interesse erschienen, zu versuchen, andere Glieder der obigen Reihe darzustellen und zu studieren, und wir teilen nun in folgenden Zeilen die Resultate unserer Versuche mit, durch welche die Existenz einer Pentachlorplatinsäure bewiesen wird.

Pigéon[2] hatte gefunden, dafs beim Erhitzen von Hexachlorplatinsäure $PtCl_6H_2$ im Vakuum auf 100° und bei Anwesenheit von geschmolzenem Kali nach zwei bis drei Tagen ein Rückstand zurückbleibt, welcher die von der Formel $PtCl_4HCl.2H_2O$ ausgedrückte Zusammensetzung besitzt. Pigéon hat sich mit dieser Verbindung nicht weiter beschäftigt, der Zweck seiner Untersuchung war zu bestimmen, unter welchen Umständen die Hexachlorplatinsäure ihren ganzen Chlorwasserstoff verliert, um das Platintetrachlorid zu liefern. Wir haben dagegen diese beiseite gelassene Verbindung zum Gegenstand unserer Versuche gemacht und konnten beweisen, dafs dieselbe gerade das Zwischenglied zwischen der Hexachlor- und der Tetrachlorplatinsäure darstellt.

Darstellung der Pentachlorplatinsäure.

Für die Darstellung der Pentachlorplatinsäure sind wir im wesentlichen der Methode von Pigéon gefolgt, nur statt die Hexachlorplatinsäure in ein Reagenzglas zu stellen und dieses in einem weiteren Rohr einzuschliefsen, welches vorher mit geschmolzenem Kali zu beschicken und zu evakuieren war, haben wir einen Vakuumtrockenschrank angewandt. Die Hexachlorplatinsäure konnte somit in eine breitere flache Porzellanschale gestellt werden, welche sich zwischen zwei anderen mit geschmolzenem Kali beschickten Schalen befand. Der Druck in dem Trockenschrank war durch eine Wasserstrahlluftpumpe, welche kontinuierlich wirkte, unter 100 mm reduziert und die Temperatur schwankte zwischen 98° und 99°. Nach einem eintägigen Erhitzen war die Chlorplatinsäure schon in eine

---

[1] A. Miolati, l. c., S. 464.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [7] 2 (1894), 433.

rötlichbraune kompakte Mafse umgewandelt und konnte man sehr deutlich sehen, dafs das Kaliumhydrat reichliche Mengen Salzsäure absorbiert hatte. Nach der Erneuerung des Kaliumhydrats wurde das Erhitzen noch anderthalb Tage fortgesetzt, nach welcher Zeit wir die rückständige Mafse quantitativ analysiert haben.

Das erhaltene rotbraune Produkt schmolz auf dem Wasserbade und war äufserst zerfliefslich, sodafs man es stets im trockenen Vakuum aufbewahren mufste. Seine wässerige Lösung war braungelb und etwas trübe. Wir haben in dieser Substanz das Platin und das Chlor bestimmt, um zu sehen, ob die beiden Elemente in dem Verhältnis von 1 : 5 standen.

Das Platin wurde aus der durch Essigsäure angesäuerten Lösung durch Magnesiumband abgeschieden; die Reduktion fand schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und wurde auf dem Wasserbade rasch vollendet. Im Filtrat wurde dann das Chlor bestimmt. Aus 0.4259 g Substanz haben wir 0.1950 g Platin und 0.6982 g Chlorsilber erhalten, was folgenden Prozenten entspricht:

	Gefunden:	Berechnet für $PtCl_4.HCl.2H_2O$:
Pt	45.8 %	47.6 %
Cl	40.5 „	43.3 „

Die gefundenen Zahlen stimmen mit denen aus der Formel von Pigeon berechneten nicht überein, obschon ihr Verhältnis 1 : 4.87 ist, d. h. fast das theoretische. Der Unterschied zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen rührt demnach wahrscheinlich von einem gröfseren Wassergehalt unseres Produktes her.

Eine andere Bestimmung des Verhältnisses zwischen Platin und Chlor wurde mit einer unbestimmten Menge Substanz ausgeführt, nur haben wir vor der Analyse die wässerige Lösung, welche, wie oben bemerkt worden ist, etwas trübe war, durch ein doppeltes Filtrum filtriert. Die erwähnte Trübung konnte von kleinen Mengen eines wenig chlorierten Stoffes oder gerade von Platinoxyd herrühren.

Die filtrierte Lösung gab, auf obige Weise behandelt, 0.4184 g Platin und 1.5293 g Chlorsilber, die 0.3781 g Chlor entsprechen. Daraus wird berechnet, dafs das Platin zum Chlor in dem Verhältnis von 1 : 4.97, d. h. sehr nahe 1 : 5 steht.

Mit einem solchen Produkt haben wir unsere Versuche angefangen und als wir im Laufe unserer Untersuchung neue Mengen

desselben darzustellen hatten, haben wir nie versäumt zu bestimmen, ob in der filtrierten Lösung einer unbestimmten Quantität Substanz das Platin und das Chlor in dem richtigen Verhältnis enthalten waren.

Eigenschaften und Verhalten der wässerigen Lösungen.

Die wässerige Lösung der Pentachlorplatinsäure ist hellgelb, weniger braun als die wässerige Lösung der Hexachlorplatinsäure. Sie besitzt eine deutlich sauere Reaktion, so dafs sie z. B. in der Kälte die Karbonate zersetzt. Versetzt man sie mit einem geringen Überschufs von Ammoniak, so entsteht in der Kälte kein Niederschlag (was die Abwesenheit von Hexachlorplatinsäure beweist), in der Wärme findet fast vollständige Entfärbung der Flüssigkeit statt, wahrscheinlich infolge der Bildung komplexer Ammoniakverbindungen. Mit Chlorammonium oder mit Chlorkalium scheidet sich aus der Lösung schon in der Kälte das entsprechende Hexachloroplatinat, es findet nun die Addition eines Moleküls Alkalichlorid statt wie bei der Tetrachlorplatinsäure, obschon mit geringerer Geschwindigkeit.

Die elektrische molekulare Leitfähigkeit der Lösungen beweist die Anwesenheit einer zweibasischen Säure. Die Bestimmungen wurden ausgeführt, indem wir von $^1/_{32}$ norm. Lösungen ausgingen, die unabhängig voneinander und mit Substanz von verschiedenen Darstellungen bereitet waren. Der Titer der Lösung wurde durch die Bestimmung des Platingehalts einer gewissen Anzahl ccm Lösung ermittelt. Die Versuchstemperatur war, wie meist gewöhnlich 25°, die Leitfähigkeiten sind in reziproken Ohmeinheiten ausgedrückt.

v	μ_1	μ_2	μ_3	$C_2O_4H_2$	H_2SiFl_6
32	282.9	292.0	296.9	285	324
64	304.0	313.4	321.6	319	342
128	329.3	338.4	343.9	345	358
256	359.3	366.8	375.4	369	377
512	392.6	400.3	404.5	388	415
1024	430.5	442.2	437.8	408	495

Wie man sieht, stimmen die Zahlen der verschiedenen Versuchsreihen nicht sehr schön unter einander; dies hängt zuerst davon ab, dafs wir in der Pentachlorplatinsäure nicht einen von denjenigen Stoffen haben, welche sich mit Leichtigkeit von kleinen Beimengungen befreien lassen; aufserdem erfahren die Lösungen mit der Zeit eine Veränderung, welche wahrscheinlich hydrolytischer Natur ist und

sich durch eine geringe Zunahme der Leitfähigkeit kundgiebt. Die Pentachlorplatinsäure ist aber jedenfalls in wässriger Lösung beständiger als die Tetrachlorplatinsäure und als Säure auch energischer wie diese. Bezüglich ihrer Stärke steht die Pentachlorplatinsäure der Oxalsäure und der Kieselfluorwasserstoffsäure ziemlich nahe, und um einen Vergleich mit diesen Säuren zu erleichtern, haben wir oben auch ihre Leitfähigkeiten für die entsprechenden Verdünnungen angegeben.

Die Anwesenheit einer zweibasischen Säure in den von uns untersuchten Lösungen geht auch aus dem acidimetrischen Verhalten derselben deutlich hervor. Bei Anwendung einer $^1/_{10}$ norm. Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator, haben wir gefunden, dafs für jedes Atom Platin zwei Moleküle Natronhydrat neutralisiert werden.

Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

a) 5 ccm jeder $^1/_{32}$ norm. Lösung, welche für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit angewandt wurde, haben 3.25, 3.2, 2.95 und im Mittel 3.17 ccm $^1/_{10}$ norm. Natronhydratlösung verbraucht, während die Theorie 3.12 ccm erforderte.

b) Eine Lösung, welche 0.3084 g Pentachlorplatinsäure enthielt, verbrauchte für ihre Neutralisation 4.05 ccm $^1/_{10}$ norm. Natronhydratlösung statt der theoretischen Menge von 3.95 ccm.

Versuche, die wir unter Anwendung von Methylorange als Indikator angestellt haben, lieferten, der Färbung der Lösung wegen, nicht einmal ein annäherndes Resultat.

Wir haben deshalb vermittelst der elektrischen Leitfähigkeit die allmähliche Neutralisation der Pentachlorplatinsäure verfolgt.

Wie es der eine von uns für die Tetrachlorplatinsäure gemacht hat, haben wir die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer Reihe Lösungen ermittelt, welche sämtlich in demselben Volum die gleiche Menge Pentachlorplatinsäure, neben einer bestimmten, von einer Lösung zu der anderen stets zunehmenden Quantität Natron oder Ammoniak enthielten.

Wird die Änderung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der zugesetzten Menge Alkali graphisch dargestellt, so beobachtet man, dafs die Punkte, welche der Bildung des sauern und des neutralen Salzes entsprechen, durch eine Unstätigkeit der Kurve charakterisiert sind.

Bei der Ausführung der zwei Versuchsreihen sind wir folgendermafsen verfahren:

Zu 2 ccm einer $^1/_{32}$ n. Pentachlorplatinlösung wurde eine gewisse Anzahl Kubikcentimeter einer $^1/_{100}$ n. Natronhydrat- oder Ammoniaklösung hinzugefügt und dann durch Wasser das Volum der Flüssigkeit auf 25 ccm gebracht. Auf diese Weise haben wir eine Reihe Lösungen bereitet, von welchen wir die spezifische Leitfähigkeit bei 25° ermittelt haben, indem wir zu folgenden Resultaten gelangten.

ccm $^1/_{100}$ norm. Alkali	λ (NaOH)	λ (NH_3)	Mol. Alkali auf 1 Mol. Säure
0	1.036	1.036	0.00
1	0.938	0.983	0.16
2	0.859	0.877	0.32
4	0.686	0.704	0.64
5	0.585	0.621	0.80
6	0.516	0.541	0.96
8	—	0.644	1.28
9	0.625	0.698	1.44
10	0.668	—	1.60
11	0.710	0.874	1.76
12	0.790	0.929	1.92
13	0.845	1.016	2.08
15	1.110	1.016	2.40
17	1.361	1.016	2.72
20	1.817	1.016	3.20

Die 2 Kubikcentimeter der Platinlösung entsprechen 6.25 ccm (1 Mol.) und 12.5 (2 Mol.) der $^1/_{100}$ norm. Alkalilösung. Die Punkte bei welchen eine Richtungsänderung der zwei Kurven beobachtet, stimmen, in der That mit den obigen Werten überein.

(Siehe Figur, S. 215.)

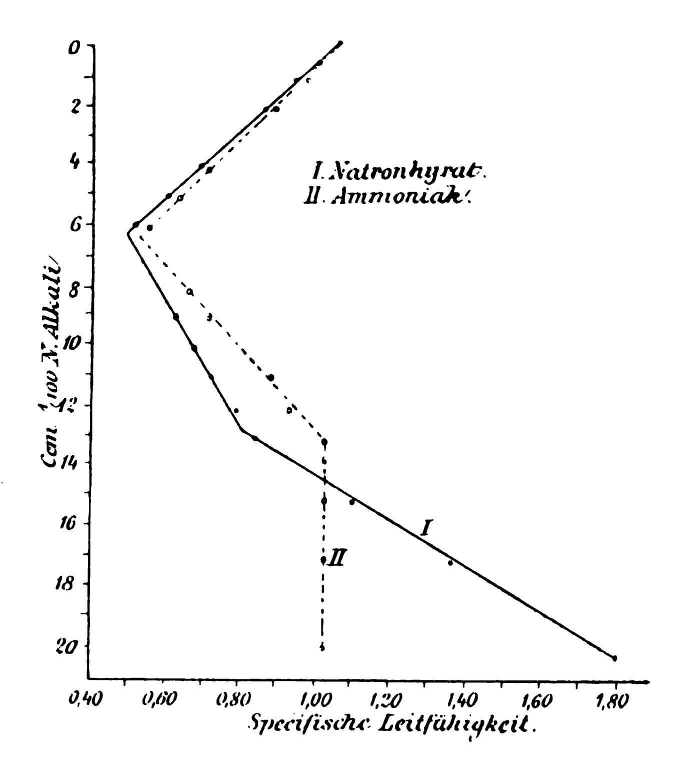
Die Ergebnisse dieser Neutralisationsversuche beweisen ganz deutlich, daſs die Pentachlorplatinsäure eine zweibasische Säure ist, und daſs ähnlich der Tetrachlorplatinsäure ihre zwei vertretbaren Wasserstoffatome verschieden dissoziiert sind, indem der eine einen starken, der andere einen schwachen Säurecharakter besitzt.

Salze der Pentachlorplatinsäure (Pentachlorplatinate).

Die charakteristischste Eigenschaft einer Säure ist bekanntlich die Fähigkeit, Salze zu liefern. Unsere Versuche wurden deshalb speziell darauf gerichtet, durch Ersetzung der sauren Wasserstoffatome in der Verbindung $[PtCl_5(OH)]H_2$ mit Metallen wohl definierte Verbindungen zu erhalten.

Die Versuche, welche angestellt worden sind, um ein Natrium- und ein Lithiumsalz in festem Zustand zu erhalten, haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

So z. B. haben wir die konzentrierte Lösung der Pentachlorplatinsäure durch Lithiumhydrat genau neutralisiert und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Vakuum stehen lassen. Als die



Lösung syrupdick geworden war, haben sich schöne gelbe Nädelchen abgeschieden, welche aber so zerfliefslich waren, dafs sie zwischen Fliefspapier geprefst, um sie von der Mutterlauge zu befreien, vollständig verschwanden.

Natriumsalze $[PtCl_5(OH)]Na_2$.

Ein ähnliches negatives Resultat haben wir auch mit dem Natriumsalz erhalten, trotzdem konnten wir seine Existenz in Lösung vermittelst der elektrischen Leitfähigkeit beweisen. Durch zweckentsprechendes Mischen einer Pentachlorplatinsäurelösung von bekanntem Gehalt mit $^1/_{10}$ norm. Natronhydratlösung haben wir eine

Lösung bereitet, welche in 32 Liter ein Äquivalent des neutralen Natriumsalzes $^1/_2[PtCl_5(OH)]Na_2$ enthielt.

Die bei 25° ausgeführten Bestimmungen haben für die molekulare elektrische Leitfähigkeit folgende Zahlen ergeben, welche die Mittelwerte mehrerer unter einander ganz unabhängiger Versuchsreihen darstellen.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	93.2	97.5	101.3	104.5	109.4	117.0

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32} = 23.8$ beweist bekanntlich, dafs in der Lösung das Neutralsalz einer zweibasischen Säure enthalten ist.

Bariumsalz $[PtCl_5(OH)]Ba . 4H_2O$.

Behufs Darstellung dieses Salzes haben wir eine konzentrierte Lösung von Pentachlorplatinsäure durch eine gesättigte Bariumhydratlösung mit Hilfe von Phenolphtalein genau neutralisiert.

Nach einigen Tagen gab die in den Exsiccator gestellte Lösung lange orangegelbe Prismen, die zwischen Fliefspapier getrocknet, folgendermafsen analysiert wurden: Eine bestimmte Menge Salz wurde in mit Essigsäure angesäuertem Wasser aufgelöst, aus der entstandenen Lösung durch Magnesiumband bei Wasserbadtemperatur das Platin vollständig abgeschieden und endlich in dem Filtrat vom letzteren entweder das Chlor oder das Baryum wie üblich bestimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind folgende:

1. 0.3100 g Substanz gaben 0.0994 g Platin
2. 0.3680 g „ „ 0.1189 g „ und 0.4427 g Chlorsilber
3. 0.3538 g „ „ 0.1138 g „ „ 0.1359 g Bariumsulfat
4. 0.2554 g „ verloren nach dem Erhitzen bei 100° 0.0318 g. Die Krystalle hatten infolge des Wasserverlustes, ihren Glanz verloren.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$[PtCl_5(OH)]Ba.4H_2O$:
Pt	32.1	32.3	32.2	—	32.55
Cl	—	29.7	—	—	29.61
Ba	—	—	22.6	—	22.96
H_2O	—	—	—	12.4	12.04

Silbersalz $\{PtCl_5(OH)\}Ag_2$.

Versetzt man in der Kälte eine wässerige Lösung von Pentachlorplatinsäure mit einer Lösung von Silbernitrat, so entsteht eine reichliche gelbliche Fällung: diese scheint quantitativ zu sein, denn sowohl das Fitrat als auch die Waschwässer erwiesen sich platinfrei. Der Niederschlag wird auch beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Vor der Analyse wurde er zuerst über Schwefelsäure, dann im Heifswassertrockenschrank getrocknet.

Bei Anwendung von Magnesium und Essigsäure haben wir keine guten Resultate erhalten, das Salz wurde vom Wasserstoff, wahrscheinlich infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser, kaum angegriffen. Wir haben infolgedessen das Salz in Wasserstoffstrom geglüht.

1. 0.1704 g Substanz wurden in Rose'schem Tiegel durch Wasserstoff reduziert und lieferten 0.1151 g Platin und Silber.
2. 0.2397 g Substanz gaben in ähnlicher Weise behandelt 0.1623 g Platin und Silber.
3. 0.2472 g Substanz wurden in einem Porzellanschiffchen gestellt und in Wasserstoff geglüht. Es blieben 0.1680 g Platin und Silber zurück, und aus einer vorgelegten Silbernitratlösung wurden 0.2850 g Chlorsilber niedergeschlagen.
4. 0.2945 g Substanz ähnlich behandelt, lieferten 0.2002 g Platin, Silber und 0.3456 g Chlorsilber.
5. 0.4500 g Substanz wurden in Rose'schem Tiegel reduziert und lieferten 0.3048 g Platinsilber. Der Rückstand wurde mehrere Male durch siedende konzentrierte Schwefelsäure ausgezogen, und es blieben 0.1433 g Platin ungelöst zurück.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$\{PtCl_5(OH)\}Ag_2$:
Pt+Ag	67.6	67.7	67.9	68.0	67.7	67.9
Cl	—	—	28.5	29.0	—	29.3
Pt	—	—	—	—	31.8	32.2
Hg	—	—	—	—	35.9	35.7

Wie man sieht, entspricht das analysierte Silbersalz vollkommen demjenigen der Tetrachlorplatinsäure $\{PtCl_4(OH)_2\}Ag_2$. Auch die physikalischen Eigenschaften sind ähnlich; beide Salze sind dem siedenden Wasser gegenüber beständig, während, wie bekannt, das Salz $PtCl_6Ag_2$ sich leicht zersetzt.

Thalliumsalz $\{PtCl_5(OH)\}Tl_2$.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung von Pentachlorplatinsäure und Thalliumacetat entsteht ein blassrosa Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde in der Kälte gut ausgewaschen und auf Phosphorsäureanhydrid scharf getrocknet. Behufs Bestimmung des Chlors haben wir zuerst versucht, das Salz durch Natriumformiat in alkalischer Lösung zu reduzieren; die Reduktion findet bei Wasserbadtemperatur in der That statt, die Resultate aber sind nicht richtig, weil wahrscheinlich mit dem Platin auch Thallochlorid vermischt ist. Wir haben dagegen durch Glühen des Salzes im Porzellantiegel mit Kaliumnatriumcarbonat und Bestimmen des Chlors wie gewöhnlich befriedigende Resultate erhalten. Um das Platin und das Thallium von einander zu trennen und einzeln zu bestimmen, haben wir denselben Weg gefolgt, den der eine von uns bei der Analyse des Thallosalzes der Tetrachlorplatinsäure[1] eingeschlagen hat, und dabei stets sehr gute Resultate erhalten.

Die Analysenergebnisse sind in folgendem zusammengestellt:

1. 0.3848 g Substanz mit Kaliumnatriumcarbonat geglüht, gaben 0.3435 g Chlorsilber.
2. 0.3425 g Substanz gaben 0.0798 g Platin.
3. 0.3098 g Substanz gaben 0.0769 g Platin und 0.2593 g Jodthallium.
4. 0.3676 g Substanz gaben 0.0904 g Platin und 0.3060 g Jodthallium.

Oder auf 100 Thle. bezogen:

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$\{PtCl_5(OH)\}Tl_2$:
Pt	—	24.6	24.8	24.6	24.44
Cl	22.1	—	—	—	22.23
Tl	—	—	51.6	51.4	51.20

Das Thalliumsalz der Pentachlorplatinsäure ist wie das Silbersalz normal zusammengesetzt, während das Thallosalz der Tetrachlorplatinsäure, welches der eine von uns analysiert hat, der Formel $\{PtCl_4(OH)_2\}Tl_2 + \{PtCl_4(OH)_2\}H \cdot Tl$ entspricht.

Bleisalz $\{PtCl_5(OH)\}Pb . Pb(OH)_2$.

Beim Vermischen in der Kälte einer wässerigen Lösung von Pentachlorplatinsäure mit einer solchen von neutralem Bleiacetat

[1] l. c., S. 460.

scheidet sich ein gelbliches Pulver ab; diese Abscheidung wird von Alkohol begünstigt. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und dem Trocknen den folgenden analytischen Bestimmungen unterworfen. Das Chlor wurde, wie bei dem vorher erwähnten Thalliumsalz, durch Ausschliefsung mit Natriumkaliumcarbonat abgetrennt. Um das Platin vom Blei zu trennen, haben wir eine bestimmte Menge Substanz im Platintiegel mit Schwefelsäure mehrere Male abgeraucht, den Rückstand gewogen und dann mit Ammonacetat das Bleisulfat vollständig entfernt. So hatten wir das Gewicht des Platins und durch Differenz dasjenige des Bleis.

1. 0.2214 g Substanz gaben 0.2124 g Platin und Bleisulfat.
2. 0.1422 g Substanz gaben 0.1356 g Platin und Bleisulfat und 0.0326 g Platin.
3. 0.2171 g Substanz gaben 0.2080 g Platin und Bleisulfat und 0.0501 g Platin.
4. 0.1530 g Substanz gaben 0.1293 g Chlorsilber.
5. 0.2328 g Substanz gaben 0.1978 g Chlorsilber.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$\{PtCl_5(OH)\}Pb + Pb(OH)_2$
$Pt + PbSO_4$	95.9	95.4	95.8	—	—	95.7
Pt	—	22.9	23.1	—	—	23.3
Pb	—	49.5	49.7	—	—	49.4
Cl	—	—	—	20.9	21.0	21.2

Das analysierte Bleisalz ist basisch und entspricht auch in der Zusammensetzung vollkommen dem Bleisalz der Tetrachlorplatinsäure.

Wir haben durch Doppelumsetzung aus der Pentachlorplatinsäure kein anderes unlösliches Salz erhalten können. Die Mangan-, Kobalt-, Kupfer-, Nickel-, Zink-, Cadmiumsalze liefern keine Fällungen. Wir haben versucht mit Cadmiumhydrat die Säure zu neutralisieren, aber das gebildete Cadmiumsalz war so zerfliefslich, dafs wir es nicht reinigen konnten.

Allgemeine Bemerkungen.

Die in vorigem mitgeteilten Versuche scheinen uns die Existenz einer Pentachlorplatinsäure $\{PtCl_5(OH)\}H_2$ aufser Zweifel gestellt zu haben; man kann sich diese Säure als aus der Hexachlorplatinsäure durch Ersetzung eines Chlors des Anions durch ein Hydroxyl entstanden denken. Die Zusammensetzung der studierten

Salze hat die Anwesenheit dieses Hydroxyls in dem Säureradikal bestätigt; es wäre unmöglich die Säure in einer anderen Weise aufzufassen, denn gegen eine verdoppelte Formel, etwa $\left(\begin{matrix} PtCl_5 \\ >O \\ PtCl_5 \end{matrix}\right)\begin{matrix} H_2 \\ \\ H_2 \end{matrix}$, die man für sie aufstellen könnte, sprechen die Leitfähigkeitsbestimmungen des Natriumsalzes, die eine verdoppelte Formel mit Sicherheit ausschliefsen.

Diese Pentachlorplatinsäure stellt also den Uebergang von der gewöhnlichen Chlorplatinsäure zu der Tetrachlorplatinsäure dar und dient aufserdem, die Konstitution der letzteren zu bestätigen.

Für die in den wässerigen Lösungen von Platintetrachlorid enthaltene Säure, die Tetrachlorplatinsäure kann, man nicht mit Sicherheit entscheiden, ob ihr die Formel $(PtCl_4O)H_2$ oder $\{PtCl_4(OH)_2\}H_2$ zukommt; die Zusammensetzung der Salze und insbesondere diejenige des Silbersalzes $PtCl_4O_2H_2Ag_2$, ist ein wichtiges Argument zu Gunsten der zweiten Formel, weil es befremdlich erscheint, in der Formel eines unlöslichen Silbersalzes ein Kystallwassermolekül anzunehmen. Die Zusammensetzung der Salze der Pentachlorplatinsäure macht nun, nicht nur höchst wahrscheinlich, sondern beweist geradezu die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in dem Radikal der Tetrachlorplatinsäure.

Es würde jetzt die Frage auftauchen, wie man sich die Pentachlorplatinsäure entstanden denkt. Die gewöhnliche Chlorplatinsäure $PtCl_6H_2$ kann nur als ein Derivat des Platintetrachlorids aufgefafst werden, indem sie daraus durch Anlagerung zweier Moleküle Chlorwasserstoff entsteht. Bei gewissen geeigneten Umständen ist es in der That möglich, von einem zu dem anderen Körper überzugehen

$$PtCl_6H_2 \rightleftarrows PtCl_4 + 2HCl.$$

Dieser Vorgang ist der Hydratisierung eines Anhydrides und der Anhydrisierung einer Säure vollkommen analog.

$$SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4.$$

Der Chlorwasserstoff in der Hexachlorplatinsäure würde folglich dieselbe Funktion haben, wie das Wasser in den gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, und das Platintetrachlorid wäre demnach als das Anhydrid aufzufassen. Die anhydridähnliche Funktion des Platintetrachlorids erscheint besonders deutlich bei der Bildung der Tetrachlorplatinsäure, wobei sich das Platintetrachlorid mit 2 Molekülen

Wasser verbindet und zwei Wasserstoffatome des letzteren durch Metalle vertretbar macht. Wir wollen hier nicht die weitere Frage behandeln, ob die beiden angelagerten Wassermoleküle dieselbe oder eine verschiedene Rolle spielen, wir besitzen nicht genügende Elemente, um diese Frage zu entscheiden; was experimentell entschieden zu sein scheint, ist die Thatsache, dafs Chlorwasserstoff und Wasser dem Platintetrachlorid gegenüber sich ganz ähnlich verhalten.

In der Pentachlorplatinsäure haben wir den gemischten Fall vor uns, da das Platintetrachlorid mit einem Molekül Wasser und einem Molekül Chlorwasserstoff gebunden ist.

Die Pentachlorplatinsäure wäre auch als ein Derivat einer zwischen dem Platintetrachlorid und der Hexachlorplatinsäure stehenden Verbindung, d. h. einer monobasischen Säure aufzufassen.

$$PtCl_4, \quad PtCl_5H, \quad PtCl_6H_2$$

Die Annahme der Existenz einer solchen Säure ist vollkommen gerechtfertigt, nicht nur weil das p-Nitroanilinsalz $PtCl_5HC_6H_4(NO_2)(NH_2)$ zu existieren scheint, sondern auch aus Analogie. In der That, liefert das Kupferchlorid $CuCl_2$ zwei Reihen von Doppelchloriden, die blaue Reihe $CuCl_4X_2$ und die granatrote Reihe $CuCl_3X$. Erhitzt man z. B. $CuCl_4K_2$, so zerfällt es bei einer bestimmten Temperatur (100°) in $CuCl_3$ und KCl. Diesen Doppelsalzen entsprechen die analogen Chlorsäuren $CuCl_2.HCl.3H_2O$ und $CuCl_2.2HCl.5H_2O$.

Die Verbindung $PtCl_5H$ vereinigt sich noch mit einem Wassermolekül (ähnlich dem Platintetrachlorid), um die von uns studierte Pentachlorplatinsäure zu liefern. Sie würde sich also der Überjodsäure vollkommen analog verhalten, welche wie bekannt mehrere Hydrate gibt, unter denen wir besonders das erste H_3JO_5 hervorheben möchten weil dessen Salze $\{JO_4(OH)\}Me_2$ den von uns analysierten ganz und gar analog gebaut sind. — Möge man die Pentachlorplatinsäure auf diese oder auf jene Weise auffassen, uns ist daran gelegen, ihre Existenz bewiesen zu haben.

Rom, Chemisches Institut der Universität. November 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1900.

Über das Platintetrabromid.

Von

A. Miolati und I. Bellucci.

Als wir uns dazu entschlossen, andere Verbindungen des Platins aufzusuchen, welche sich dem Platintetrachlorid analog verhielten, d. h. Verbindungen die nicht das Verhalten eines Salzes sondern jenes eines Säureanhydrids zeigten, war es natürlich, dafs wir vor allem an die zwei anderen bekannten Halogenverbindungen des tetravalenten Platins, das Tetrabromid und das Tetrajodid, dachten, und zwar mehr an das erste als an das zweite.

Das Platintetrabromid $PtBr_4$ lässt sich leicht im reinen Zustande nach der Methode von V. Meyer und Züblin[1] erhalten, es besitzt aber, dem Platintetrachlorid gegenüber, den Nachteil, nur spärlich in Wasser löslich zu sein. (Nach den Lehrbüchern bei 20° sind in 100 g der gesättigten Lösung nur 0.41 g $PtBr_4$ enthalten.) Da dieses Tetrabromid durch längeres Erhitzen der Bromplatinsäure $PtBr_6H_2$ auf höhere Temperatur (180—200°) erhalten wird, so hätte man glauben können, dafs seine geringe Löslichkeit von der angewandten Darstellungsart abhängen könnte; wir haben deshalb gesucht, ob es uns gelingen würde, das Tetrabromid auf dieselbe Weise wie das Platintetrachlorid, d. h. nach der Gleichung

$$PtBr_6Ag_2 + 2\,H_2O = \{PtBr_4(OH)_2\}\,H_2 + 2\,AgBr$$

darzustellen.

Aus dem Natriumbromoplatinat haben wir zuerst durch doppelte Umsetzung das in Wasser unlösliche Silbersalz bereitet, von dessen richtiger Zusammensetzung wir uns durch eine vollständige Analyse versichert haben, es stellte sich aber heraus, dafs das Silberbromoplatinat beim Kochen mit einem grofsen Überschufs von Wasser

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13** (1880), 404.

vollkommen beständig ist; selbst nach längerer Zeit kann man nicht die geringste Zersetzung wahrnehmen, das Wasser bleibt farblos und neutral, das Salz wird nur etwas dunkler und kompakter. Auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bleibt das Salz unzersetzt.

Man hätte einen anderen Ausgangskörper auswählen können, z. B. das Silbersalz, welches dem nach PITKIN[1] und PIGEON[2] existenzfähigen Kaliumdichlorotetrabromoplatinat $PtBr_4Cl_2K_2$ entspricht und sehen, ob beim Kochen mit Wasser eine Zersetzung in hydriertes Platintetrabromid und Chlorsilber stattgefunden hätte. Nach den Erfahrungen aber, welche der eine von uns über die gemischten Halogenplatinate gesammelt hat,[3] erachten wir es nicht als zweckmäfsig den angedeuteten Weg einzuschlagen und entschlossen wir uns deshalb, trotz ihrer Verdünnung die Lösungen des nach der Methode von V. MEYER und ZÜBLIN dargestellten Platintetrabromids zu untersuchen. Vor dem Gebrauch haben wir mit dem von uns dargestellten Salz eine Platinbestimmung ausgeführt, welche uns ein mit der Formel $PtBr_4$ stimmendes Resultat geliefert hat.

0.3168 g Substanz haben nach dem Glühen 0.1190 g Platin zurückgelassen, oder auf 100 Teile bezogen:

	Gefunden:	Berechnet für $PtBr_4$:
Pt	37.62	37.86

Wir oben gesagt worden ist, löst sich das Platintetrabromid nur wenig in Wasser, es liefert eine rotbraune nicht sehr intensiv gefärbte Lösung, welche mit Lösungen von Silber-, Thallium-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen gemischt, unlösliche Niederschläge bildet, die sich den ausgeführten quantitativen Analysen zufolge als Derivate einer Tetrabromplatinsäure $\{PtBr_4(OH)_2\}H_2$ erwiesen haben.

Silbersalz, $\{PtBr_4(OH)_2\} Ag_2$.

Die kalte Lösung von Platintetrabromid wurde mit einem geringen Überschufs einer Silbernitratlösung versetzt; der entstandene dunkelbraune Niederschlag wurde durch kaltes Wasser, worin er ganz unlöslich ist, vollständig ausgewaschen, bei 100° getrocknet und dann analysiert.

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1 (1878), 1472; 2 (1879), 296. 408.

[2] *Ann. chim. phys.* [7] 2 (1894), 590.

[3] A. MIOLATI, *Z. anorg. Chem.* 14, 237.

Zu 2 ccm einer $^1/_{32}$ n. Pentachlorplatinlösung wurde eine gewisse Anzahl Kubikcentimeter einer $^1/_{100}$ n. Natronhydrat- oder Ammoniaklösung hinzugefügt und dann durch Wasser das Volum der Flüssigkeit auf 25 ccm gebracht. Auf diese Weise haben wir eine Reihe Lösungen bereitet, von welchen wir die spezifische Leitfähigkeit bei 25° ermittelt haben, indem wir zu folgenden Resultaten gelangten.

ccm $^1/_{100}$ norm. Alkali	λ (NaOH)	λ (NH_3)	Mol. Alkali auf 1 Mol. Säure
0	1.036	1.036	0.00
1	0.938	0.983	0.16
2	0.859	0.877	0.32
4	0.686	0.704	0.64
5	0.585	0.621	0.80
6	0.516	0.541	0.96
8	—	0.644	1.28
9	0.625	0.698	1.44
10	0.668	—	1.60
11	0.710	0.874	1.76
12	0.790	0.929	1.92
13	0.845	1.016	2.08
15	1.110	1.016	2.40
17	1.361	1.016	2.72
20	1.817	1.016	3.20

Die 2 Kubikcentimeter der Platinlösung entsprechen 6.25 ccm (1 Mol.) und 12.5 (2 Mol.) der $^1/_{100}$ norm. Alkalilösung. Die Punkte bei welchen eine Richtungsänderung der zwei Kurven beobachtet, stimmen, in der That mit den obigen Werten überein.

(Siehe Figur, S. 215.)

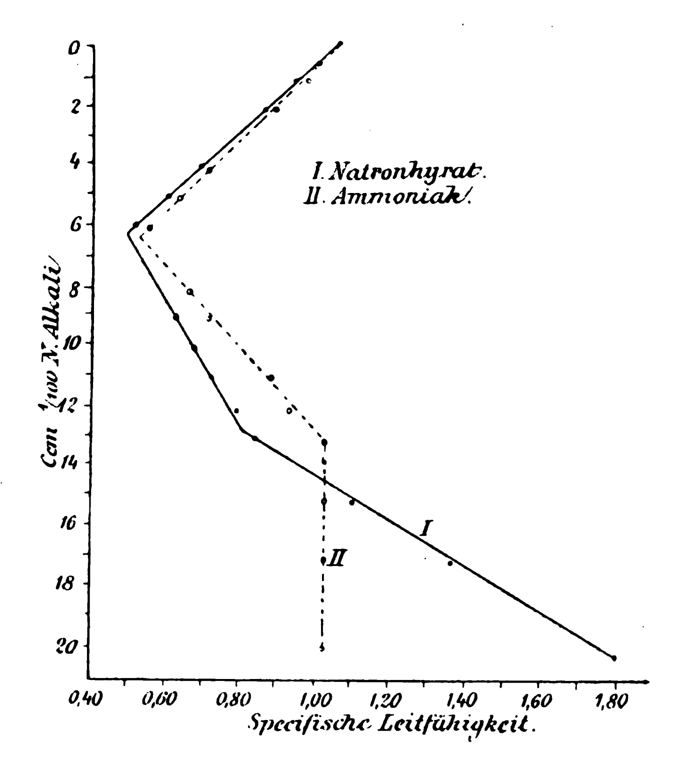
Die Ergebnisse dieser Neutralisationsversuche beweisen ganz deutlich, dafs die Pentachlorplatinsäure eine zweibasische Säure ist, und dafs ähnlich der Tetrachlorplatinsäure ihre zwei vertretbaren Wasserstoffatome verschieden dissoziiert sind, indem der eine einen starken, der andere einen schwachen Säurecharakter besitzt.

Salze der Pentachlorplatinsäure (Pentachlorplatinate).

Die charakteristischste Eigenschaft einer Säure ist bekanntlich die Fähigkeit, Salze zu liefern. Unsere Versuche wurden deshalb speziell darauf gerichtet, durch Ersetzung der sauren Wasserstoffatome in der Verbindung $[PtCl_5(OH)]H_2$ mit Metallen wohl definierte Verbindungen zu erhalten.

Die Versuche, welche angestellt worden sind, um ein Natrium- und ein Lithiumsalz in festem Zustand zn erhalten, haben kein befriedigendes Resultat gegeben.

So z. B. haben wir die konzentrierte Lösung der Pentachlorplatinsäure durch Lithiumhydrat genau neutralisiert und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Vakuum stehen lassen. Als die



Lösung syrupdick geworden war, haben sich schöne gelbe Nädelchen abgeschieden, welche aber so zerfliefslich waren, dafs sie zwischen Fliefspapier geprefst, um sie von der Mutterlauge zu befreien, vollständig verschwanden.

Natriumsalze $[PtCl_5(OH)]Na_2$.

Ein ähnliches negatives Resultat haben wir auch mit dem Natriumsalz erhalten, trotzdem konnten wir seine Existenz in Lösung vermittelst der elektrischen Leitfähigkeit beweisen. Durch zweckentsprechendes Mischen einer Pentachlorplatinsäurelösung von bekanntem Gehalt mit $^1/_{10}$ norm. Natronhydratlösung haben wir eine

Lösung bereitet, welche in 32 Liter ein Äquivalent des neutralen Natriumsalzes $^1/_2[PtCl_5(OH)]Na_2$ enthielt.

Die bei 25° ausgeführten Bestimmungen haben für die molekulare elektrische Leitfähigkeit folgende Zahlen ergeben, welche die Mittelwerte mehrerer unter einander ganz unabhängiger Versuchsreihen darstellen.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	93.2	97.5	101.3	104.5	109.4	117.0

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32} = 23.8$ beweist bekanntlich, dafs in der Lösung das Neutralsalz einer zweibasischen Säure enthalten ist.

Bariumsalz $[PtCl_5(OH)]Ba.4H_2O$.

Behufs Darstellung dieses Salzes haben wir eine konzentrierte Lösung von Pentachlorplatinsäure durch eine gesättigte Bariumhydratlösung mit Hilfe von Phenolphtalein genau neutralisiert.

Nach einigen Tagen gab die in den Exsiccator gestellte Lösung lange orangegelbe Prismen, die zwischen Fliefspapier getrocknet, folgendermafsen analysiert wurden: Eine bestimmte Menge Salz wurde in mit Essigsäure angesäuertem Wasser aufgelöst, aus der entstandenen Lösung durch Magnesiumband bei Wasserbadtemperatur das Platin vollständig abgeschieden und endlich in dem Filtrat vom letzteren entweder das Chlor oder das Baryum wie üblich bestimmt.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate sind folgende:

1. 0.3100 g Substanz gaben 0.0994 g Platin
2. 0.3680 g „ „ 0.1189 g „ und 0.4427 g Chlorsilber
3. 0.3538 g „ „ 0.1138 g „ „ 0.1359 g Bariumsulfat
4. 0.2554 g „ verloren nach dem Erhitzen bei 100° 0.0318 g. Die Krystalle hatten infolge des Wasserverlustes, ihren Glanz verloren.

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$\{PtCl_5(OH)\}Ba.4H_2O$:
Pt	32.1	32.3	32.2	—	32.55
Cl	—	29.7	—	—	29.61
Ba	—	—	22.6	—	22.96
H_2O	—	—	—	12.4	12.04

Silbersalz $\{PtCl_5(OH)\}Ag_2$.

Versetzt man in der Kälte eine wässerige Lösung von Pentachlorplatinsäure mit einer Lösung von Silbernitrat, so entsteht eine reichliche gelbliche Fällung: diese scheint quantitativ zu sein, denn sowohl das Fitrat als auch die Waschwässer erwiesen sich platinfrei. Der Niederschlag wird auch beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Vor der Analyse wurde er zuerst über Schwefelsäure, dann im Heifswassertrockenschrank getrocknet.

Bei Anwendung von Magnesium und Essigsäure haben wir keine guten Resultate erhalten, das Salz wurde vom Wasserstoff, wahrscheinlich infolge seiner Unlöslichkeit in Wasser, kaum angegriffen. Wir haben infolgedessen das Salz in Wasserstoffstrom geglüht.

1. 0.1704 g Substanz wurden in Rose'schem Tiegel durch Wasserstoff reduziert und lieferten 0.1151 g Platin und Silber.
2. 0.2397 g Substanz gaben in ähnlicher Weise behandelt 0.1623 g Platin und Silber.
3. 0.2472 g Substanz wurden in einem Porzellanschiffchen gestellt und in Wasserstoff geglüht. Es blieben 0.1680 g Platin und Silber zurück, und aus einer vorgelegten Silbernitratlösung wurden 0.2850 g Chlorsilber niedergeschlagen.
4. 0.2945 g Substanz ähnlich behandelt, lieferten 0.2002 g Platin, Silber und 0.3456 g Chlorsilber.
5. 0.4500 g Substanz wurden in Rose'schem Tiegel reduziert und lieferten 0.3048 g Platinsilber. Der Rückstand wurde mehrere Male durch siedende konzentrierte Schwefelsäure ausgezogen, und es blieben 0.1433 g Platin ungelöst zurück.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$\{PtCl_5(OH)\}Ag_2$:
Pt+Ag	67.6	67.7	67.9	68.0	67.7	67.9
Cl	—	—	28.5	29.0	—	29.3
Pt	—	—	—	—	31.8	32.2
Hg	—	—	—	—	35.9	35.7

Wie man sieht, entspricht das analysierte Silbersalz vollkommen demjenigen der Tetrachlorplatinsäure $\{PtCl_4(OH)_2\}Ag_2$. Auch die physikalischen Eigenschaften sind ähnlich; beide Salze sind dem siedenden Wasser gegenüber beständig, während, wie bekannt, das Salz $PtCl_6Ag_2$ sich leicht zersetzt.

Thalliumsalz $\{PtCl_5(OH)\}Tl_2$.

Beim Vermischen der wässerigen Lösung von Pentachlorplatinsäure und Thalliumacetat entsteht ein blassrosa Niederschlag. Dieser Niederschlag wurde in der Kälte gut ausgewaschen und auf Phosphorsäureanhydrid scharf getrocknet. Behufs Bestimmung des Chlors haben wir zuerst versucht, das Salz durch Natriumformiat in alkalischer Lösung zu reduzieren; die Reduktion findet bei Wasserbadtemperatur in der That statt, die Resultate aber sind nicht richtig, weil wahrscheinlich mit dem Platin auch Thallochlorid vermischt ist. Wir haben dagegen durch Glühen des Salzes im Porzellantiegel mit Kaliumnatriumcarbonat und Bestimmen des Chlors wie gewöhnlich befriedigende Resultate erhalten. Um das Platin und das Thallium von einander zu trennen und einzeln zu bestimmen, haben wir denselben Weg gefolgt, den der eine von uns bei der Analyse des Thallosalzes der Tetrachlorplatinsäure[1] eingeschlagen hat, und dabei stets sehr gute Resultate erhalten.

Die Analysenergebnisse sind in folgendem zusammengestellt:

1. 0.3848 g Substanz mit Kaliumnatriumcarbonat geglüht, gaben 0.3435 g Chlorsilber.
2. 0.3425 g Substanz gaben 0.0798 g Platin.
3. 0.3098 g Substanz gaben 0.0769 g Platin und 0.2593 g Jodthallium.
4. 0.3676 g Substanz gaben 0.0904 g Platin und 0.3060 g Jodthallium.

Oder auf 100 Thle. bezogen:

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$\{PtCl_5(OH)\}Tl_2$:
Pt	—	24.6	24.8	24.6	24.44
Cl	22.1	—	—	—	22.23
Tl	—	—	51.6	51.4	51.20

Das Thalliumsalz der Pentachlorplatinsäure ist wie das Silbersalz normal zusammengesetzt, während das Thallosalz der Tetrachlorplatinsäure, welches der eine von uns analysiert hat, der Formel $\{PtCl_4(OH)_2\}Tl_2 + \{PtCl_4(OH)_2\}H \cdot Tl$ entspricht.

Bleisalz $\{PtCl_5(OH)\}Pb \, . \, Pb(OH)_2$.

Beim Vermischen in der Kälte einer wässerigen Lösung von Pentachlorplatinsäure mit einer solchen von neutralem Bleiacetat

[1] l. c., S. 460.

scheidet sich ein gelbliches Pulver ab; diese Abscheidung wird von Alkohol begünstigt. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen und dem Trocknen den folgenden analytischen Bestimmungen unterworfen. Das Chlor wurde, wie bei dem vorher erwähnten Thalliumsalz, durch Ausschliefsung mit Natriumkaliumcarbonat abgetrennt. Um das Platin vom Blei zu trennen, haben wir eine bestimmte Menge Substanz im Platintiegel mit Schwefelsäure mehrere Male abgeraucht, den Rückstand gewogen und dann mit Ammonacetat das Bleisulfat vollständig entfernt. So hatten wir das Gewicht des Platins und durch Differenz dasjenige des Bleis.

1. 0.2214 g Substanz gaben 0.2124 g Platin und Bleisulfat.
2. 0.1422 g Substanz gaben 0.1356 g Platin und Bleisulfat und 0.0326 g Platin.
3. 0.2171 g Substanz gaben 0.2080 g Platin und Bleisulfat und 0.0501 g Platin.
4. 0.1530 g Substanz gaben 0.1293 g Chlorsilber.
5. 0.2328 g Substanz gaben 0.1978 g Chlorsilber.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$\{PtCl_5(OH)\}Pb + Pb(OH)_2$
$Pt + PbSO_4$	95.9	95.4	95.8	—	—	95.7
Pt	—	22.9	23.1	—	—	23.3
Pb	—	49.5	49.7	—	—	49.4
Cl	—	—	—	20.9	21.0	21.2

Das analysierte Bleisalz ist basisch und entspricht auch in der Zusammensetzung vollkommen dem Bleisalz der Tetrachlorplatinsäure.

Wir haben durch Doppelumsetzung aus der Pentachlorplatinsäure kein anderes unlösliches Salz erhalten können. Die Mangan-, Kobalt-, Kupfer-, Nickel-, Zink-, Cadmiumsalze liefern keine Fällungen. Wir haben versucht mit Cadmiumhydrat die Säure zu neutralisieren, aber das gebildete Cadmiumsalz war so zerfliefslich, dafs wir es nicht reinigen konnten.

Allgemeine Bemerkungen.

Die in vorigem mitgeteilten Versuche scheinen uns die Existenz einer Pentachlorplatinsäure $\{PtCl_5(OH)\}H_2$ aufser Zweifel gestellt zu haben; man kann sich diese Säure als aus der Hexachlorplatinsäure durch Ersetzung eines Chlors des Anions durch ein Hydroxyl entstanden denken. Die Zusammensetzung der studierten

Salze hat die Anwesenheit dieses Hydroxyls in dem Säureradikal bestätigt; es wäre unmöglich die Säure in einer anderen Weise aufzufassen, denn gegen eine verdoppelte Formel, etwa $\left(\begin{matrix} PtCl_5 \\ >O \\ PtCl_5 \end{matrix}\right)\begin{matrix} H_2 \\ \\ H_2 \end{matrix}$, die man für sie aufstellen könnte, sprechen die Leitfähigkeitsbestimmungen des Natriumsalzes, die eine verdoppelte Formel mit Sicherheit ausschliefsen.

Diese Pentachlorplatinsäure stellt also den Uebergang von der gewöhnlichen Chlorplatinsäure zu der Tetrachlorplatinsäure dar und dient aufserdem, die Konstitution der letzteren zu bestätigen.

Für die in den wässerigen Lösungen von Platintetrachlorid enthaltene Säure, die Tetrachlorplatinsäure kann, man nicht mit Sicherheit entscheiden, ob ihr die Formel $(PtCl_4O)H_2$ oder $\{PtCl_4(OH)_2\}H_2$ zukommt; die Zusammensetzung der Salze und insbesondere diejenige des Silbersalzes $PtCl_4O_2H_2Ag_2$, ist ein wichtiges Argument zu Gunsten der zweiten Formel, weil es befremdlich erscheint, in der Formel eines unlöslichen Silbersalzes ein Kystallwassermolekül anzunehmen. Die Zusammensetzung der Salze der Pentachlorplatinsäure macht nun, nicht nur höchst wahrscheinlich, sondern beweist geradezu die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in dem Radikal der Tetrachlorplatinsäure.

Es würde jetzt die Frage auftauchen, wie man sich die Pentachlorplatinsäure entstanden denkt. Die gewöhnliche Chlorplatinsäure $PtCl_6H_2$ kann nur als ein Derivat des Platintetrachlorids aufgefafst werden, indem sie daraus durch Anlagerung zweier Moleküle Chlorwasserstoff entsteht. Bei gewissen geeigneten Umständen ist es in der That möglich, von einem zu dem anderen Körper überzugehen

$$PtCl_6H_2 \rightleftarrows PtCl_4 + 2HCl.$$

Dieser Vorgang ist der Hydratisierung eines Anhydrides und der Anhydrisierung einer Säure vollkommen analog.

$$SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4.$$

Der Chlorwasserstoff in der Hexachlorplatinsäure würde folglich dieselbe Funktion haben, wie das Wasser in den gewöhnlichen Sauerstoffsäuren, und das Platintetrachlorid wäre demnach als das Anhydrid aufzufassen. Die anhydridähnliche Funktion des Platintetrachlorids erscheint besonders deutlich bei der Bildung der Tetrachlorplatinsäure, wobei sich das Platintetrachlorid mit 2 Molekülen

Wasser verbindet und zwei Wasserstoffatome des letzteren durch Metalle vertretbar macht. Wir wollen hier nicht die weitere Frage behandeln, ob die beiden angelagerten Wassermoleküle dieselbe oder eine verschiedene Rolle spielen, wir besitzen nicht genügende Elemente, um diese Frage zu entscheiden; was experimentell entschieden zu sein scheint, ist die Thatsache, daſs Chlorwasserstoff und Wasser dem Platintetrachlorid gegenüber sich ganz ähnlich verhalten.

In der Pentachlorplatinsäure haben wir den gemischten Fall vor uns, da das Platintetrachlorid mit einem Molekül Wasser und einem Molekül Chlorwasserstoff gebunden ist.

Die Pentachlorplatinsäure wäre auch als ein Derivat einer zwischen dem Platintetrachlorid und der Hexachlorplatinsäure stehenden Verbindung, d. h. einer monobasischen Säure aufzufassen.

$$PtCl_4, \quad PtCl_5H, \quad PtCl_6H_2$$

Die Annahme der Existenz einer solchen Säure ist vollkommen gerechtfertigt, nicht nur weil das p-Nitroanilinsalz $PtCl_5HC_6H_4(NO_2)(NH_2)$ zu existieren scheint, sondern auch aus Analogie. In der That, liefert das Kupferchlorid $CuCl_2$ zwei Reihen von Doppelchloriden, die blaue Reihe $CuCl_4X_2$ und die granatrote Reihe $CuCl_3X$. Erhitzt man z. B. $CuCl_4K_2$, so zerfällt es bei einer bestimmten Temperatur (100°) in $CuCl_3$ und KCl. Diesen Doppelsalzen entsprechen die analogen Chlorsäuren $CuCl_2.HCl.3H_2O$ und $CuCl_2.2HCl.5H_2O$.

Die Verbindung $PtCl_5H$ vereinigt sich noch mit einem Wassermolekül (ähnlich dem Platintetrachlorid), um die von uns studierte Pentachlorplatinsäure zu liefern. Sie würde sich also der Überjodsäure vollkommen analog verhalten, welche wie bekannt mehrere Hydrate gibt, unter denen wir besonders das erste H_3JO_5 hervorheben möchten weil dessen Salze $\{JO_4(OH)\}Me_2$ den von uns analysierten ganz und gar analog gebaut sind. — Möge man die Pentachlorplatinsäure auf diese oder auf jene Weise auffassen, uns ist daran gelegen, ihre Existenz bewiesen zu haben.

Rom, Chemisches Institut der Universität. November 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1900.

Über das Platintetrabromid.

Von

A. Miolati und I. Bellucci.

Als wir uns dazu entschlossen, andere Verbindungen des Platins aufzusuchen, welche sich dem Platintetrachlorid analog verhielten, d. h. Verbindungen die nicht das Verhalten eines Salzes sondern jenes eines Säureanhydrids zeigten, war es natürlich, dafs wir vor allem an die zwei anderen bekannten Halogenverbindungen des tetravalenten Platins, das Tetrabromid und das Tetrajodid, dachten, und zwar mehr an das erste als an das zweite.

Das Platintetrabromid $PtBr_4$ lässt sich leicht im reinen Zustande nach der Methode von V. Meyer und Züblin[1] erhalten, es besitzt aber, dem Platintetrachlorid gegenüber, den Nachteil, nur spärlich in Wasser löslich zu sein. (Nach den Lehrbüchern bei 20° sind in 100 g der gesättigten Lösung nur 0.41 g $PtBr_4$ enthalten.) Da dieses Tetrabromid durch längeres Erhitzen der Bromplatinsäure $PtBr_6H_2$ auf höhere Temperatur (180—200°) erhalten wird, so hätte man glauben können, dafs seine geringe Löslichkeit von der angewandten Darstellungsart abhängen könnte; wir haben deshalb gesucht, ob es uns gelingen würde, das Tetrabromid auf dieselbe Weise wie das Platintetrachlorid, d. h. nach der Gleichung

$$PtBr_6Ag_2 + 2\,H_2O = \{PtBr_4(OH)_2\}\,H_2 + 2\,AgBr$$

darzustellen.

Aus dem Natriumbromoplatinat haben wir zuerst durch doppelte Umsetzung das in Wasser unlösliche Silbersalz bereitet, von dessen richtiger Zusammensetzung wir uns durch eine vollständige Analyse versichert haben, es stellte sich aber heraus, dafs das Silberbromoplatinat beim Kochen mit einem grofsen Überschufs von Wasser

[1] deutsch. chem. Ges. 13 (1880), 404.

vollkommen beständig ist; selbst nach längerer Zeit kann man nicht die geringste Zersetzung wahrnehmen, das Wasser bleibt farblos und neutral, das Salz wird nur etwas dunkler und kompakter. Auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bleibt das Salz unzersetzt.

Man hätte einen anderen Ausgangskörper auswählen können, z. B. das Silbersalz, welches dem nach PITKIN[1] und PIGÉON[2] existenzfähigen Kaliumdichlorotetrabromoplatinat $PtBr_4Cl_2K_2$ entspricht und sehen, ob beim Kochen mit Wasser eine Zersetzung in hydriertes Platintetrabromid und Chlorsilber stattgefunden hätte. Nach den Erfahrungen aber, welche der eine von uns über die gemischten Halogenplatinate gesammelt hat,[3] erachten wir es nicht als zweckmäfsig den angedeuteten Weg einzuschlagen und entschlossen wir uns deshalb, trotz ihrer Verdünnung die Lösungen des nach der Methode von V. MEYER und ZUBLIN dargestellten Platintetrabromids zu untersuchen. Vor dem Gebrauch haben wir mit dem von uns dargestellten Salz eine Platinbestimmung ausgeführt, welche uns ein mit der Formel $PtBr_4$ stimmendes Resultat geliefert hat.

0.3168 g Substanz haben nach dem Glühen 0.1190 g Platin zurückgelassen, oder auf 100 Teile bezogen:

	Gefunden:	Berechnet für $PtBr_4$:
Pt	37.62	37.86

Wir oben gesagt worden ist, löst sich das Platintetrabromid nur wenig in Wasser, es liefert eine rotbraune nicht sehr intensiv gefärbte Lösung, welche mit Lösungen von Silber-, Thallium-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen gemischt, unlösliche Niederschläge bildet, die sich den ausgeführten quantitativen Analysen zufolge als Derivate einer Tetrabromplatinsäure $\{PtBr_4(OH)_2\}H_2$ erwiesen haben.

Silbersalz, $\{PtBr_4(OH)_2\}Ag_2$.

Die kalte Lösung von Platintetrabromid wurde mit einem geringen Überschufs einer Silbernitratlösung versetzt; der entstandene dunkelbraune Niederschlag wurde durch kaltes Wasser, worin er ganz unlöslich ist, vollständig ausgewaschen, bei 100° getrocknet und dann analysiert.

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1 (1878), 1472; 2 (1879), 296. 408.

[2] *Ann. chim. phys.* [7] 2 (1894), 590.

[3] A. MIOLATI, *Z. anorg. Chem.* 14, 237.

1. 0.2451 g Substanz in einem ROSE'schen Tiegel durch Wasserstoff reduziert haben 0.1307 g Platin und Silber zurückgelassen.
2. 0.2592 g Substanz, ähnlich behandelt, lieferten 0.1387 g Platin und Silber. Aus dieser Mischung wurde durch Schwefelsäure das Silber entfernt und nachher 0.0650 g Platin gewogen.
3. 0.4458 g Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kaliumnatriumcarbonat 0.4368 g Bromsilber, die 0.1859 g Brom entsprachen.

Bezieht man diese Resultate auf 100 Teile, so erhält man:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\{PtBr_4(OH)_2\}Ag_2$:
Pt+Ag	53.32	53.51	—	53.71
Pt	—	25.08	—	25.48
Ag	—	28.43	—	28.23
Br	—	—	41.70	41.83

Thalliumsalz, $\{PtBr_4(OH)_2\}Tl_2$.

Es ist, wie das vorige Salz, ein brauner Niederschlag, welcher aus der wässerigen Platintetrabromidlösung durch Thalloacetat erhalten worden ist. Vollständig durch Wasser ausgewaschen und im Vakuumexiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet gab das Salz folgende analytische Resultate:

1. 0.2828 g Substanz lieferten 0.0557 g Platin und 0.1925 g Jodthallium, die 0.1187 g Thallium entsprechen. Die Trennung des Platins vom Thallium wurde nach der bei der Analyse der Thallosalze der Tetra- und Pentachlorplatinsäure angewandten Methode ausgeführt.
2. 0.4608 g Substanz gaben in ähnlicher Weise 0.0926 g Platin und 0.3168 g Jodthallium, die 0.1954 g Thallium entsprechend sind.
3. 0.6777 g Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kaliumnatriumcarbonat 0.5281 g Bromsilber, entsprechend 0.2247 g Brom.

Oder in Prozenten ausgedrückt:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\{PtBr_4(OH)_2\}Tl_2$:
Pt	19.7	20.1	—	20.36
Tl	42.0	42.4	—	42.66
Br	—	—	33.2	33.42

Bleisalz, $\{PtBr_4(OH)_2\}Pb.Pb(OH)_2$.

Es wurde aus der wässerigen Platintetrabromidlösung durch neutrales Bleiacetat ausgefällt. Dunkelbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen folgende analytischen Resultate lieferte:

1. 0.2549 g Substanz mit konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz abgeraucht, gaben 0.2036 g Platin und Bleisulfat. Nach dem vollständigen Ausziehen dieses Rückstandes mit Ammonacetat wurde 0.0486 g Platin gewogen.
2. 0.3443 g Substanz in ähnlicher Weise lieferten 0.2758 g Platin und Bleisulfat, aus welchen 0.0667 g Platin erhalten wurden.
3. 0.4067 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kaliumnatriumcarbonat 0.3040 g Bromsilber.

Drückt man diese Resultate in Prozenten aus, so erhält man:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\{PtBr_4(OH)_2\}Pb.Pb(OH)_2$:
$Pb+PbSO_4$	79.9	80.1	—	80.35
Pt	19.1	19.4	—	19.55
Pb	41.5	41.5	—	41.53
Br	—	—	31.8	32.09

Quecksilbersalz, $\{PtBr_4(OH)_2\}$ Hg.

Beim Mischen der wässerigen Lösungen von Platintetrabromid und Quecksilberacetat entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher, gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Ergebnisse gab:

1. 0.1792 g Substanz haben nach dem Glühen 0.0461 g Platin zurückgelassen.
2. 0.2579 g Substanz haben nach dem Glühen 0.0665 g Platin zurückgelassen.
3. 0.2932 g Substanz wurden mit Zink und verd. Salpetersäure behandelt. Der Rückstand der darauf erfolgten Filtration, wurde geglüht und gewogen, und der Filtrat mit Silbernitrat gefällt. Es wurde somit 0.0759 g Platin und 0.2914 g Bromsilber erhalten.
4. 0.3716 g Substanz wurden mit Natronhydrat geschmolzen und gaben nachher 0.3709 g Bromsilber.

Diesen Resultaten entsprechen folgende Prozente:

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$\{PtBr_4(OH)_2\}Hg$:
Pt	25.7	25.8	25.9	—	20.8
Br	—	—	42.3	42.5	42.7

Die Bildung und die Zusammensetzung der soeben beschriebenen Salze beweisen schon augenscheinlich, dafs in der wässerigen Lösung des Platintetrabromids eine zweibasische Säure enthalten ist, welche durch Addition von zwei Molekülen Wasser zu einem Molekül Platintetrabromid gebildet wird. Das Platintetrabromid

zeigt somit dasselbe eigenthümliche Verhalten wie das Tetrachlorid, es ist nicht als ein Halogensalz sondern als ein Säureanhydrid zu betrachten.

Um das Gesagte zu bekräftigen und um unsere Kenntnisse über die Natur der neuen Säure, welche zu einer so interessanten Klasse anorganischer Verbindungen gehört, zu vermehren, haben wir auch einige elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt.

Was das Platintretrachlorid selbst anbetrifft, so konnten wir nur einige sehr verdünnte Lösungen untersuchen. Die hier unten mitgeteilten Zahlen sind die Mittelwerte der mit zwei voneinander unabhängig bereiteten Lösungen erhaltenen Resultate. Diese und alle übrigen Bestimmungen wurden bei 25° ausgeführt; die Leitfähigkeiten wurden in Mhos ausgedrückt:

v	μ	Jodsäure
128	344.4	364
256	348.9	371
512	353.6	376
1024	359.4	377

Die mitgeteilten Zahlen zeigen, dafs die Säure, welche sich beim Lösen des Platintetrabromids in Wasser bildet, eine derjenigen zweibasischen Säuren ist, in welches nur eins der zwei vertretbaren Wasserstoffatome stark dissoziiert ist. In der That, die erhaltenen Zahlen wachsen mit der Verdünnung in ähnlicher Weise wie bei der Jodsäure. Die Bibasizität der Tetrabromplatinsäure geht jedoch nicht nur aus der Zusammensetzung der oben beschriebenen Salze, sondern auch aus dem Gang ihrer allmählichen Neutralisation durch Natron und durch Ammoniak hervor.

Wie für die früher untersuchten Säuren, die Tetrachlor- und die Pentachlorplatinsäure,

$$\{PtCl_4(OH)_2\}H_2 \text{ und } \{PtCl_5(OH)\}H_2$$

gemacht worden ist, haben wir eine Reihe Lösungen hergestellt, welche alle in demselben Volum die gleiche Quantität Platintetrabromid neben verschiedenen und von einer zu der anderen Lösung zunehmenden Mengen Alkali enthielten. Es wurde demnach zu 8 ccm einer $^1/_{128}$ norm. Platintetrabromidlösung eine gewisse Anzahl Kubikcentimeter einer $^1/_{100}$ norm. Alkalilösung (Natronlauge oder Ammoniak) hinzugefügt und dann das Volum mit destilliertem Wasser auf 25 ccm gebracht. Von diesen Lösungen haben wir die spezifische Leit-

fähigkeit bei 25° bestimmt; die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt und in der beigelegten Figur graphisch dargestellt.

ccm $^{1}/_{100}$ norm. Alkali	λ (NH_3)	λ ($NaOH$)	Mol. Alkali pro 1 Mol. $PtBr_4$
0	0.853	0.853	0.00
1	0.777	0.762	0.16
2	0.687	0.658	0.32
4	0.526	0.469	0.64
5	0.443	0.394	0.80
6	0.367	0.316	0.96
7	0.386	0.316	1.12
9	0.451	0.389	1.44
11	0.522	0.457	1.76
12	0.531	0.500	1.92
13	0.540	0.583	2.08
15	0.540	0.756	2.40
17	0.542	0.928	3.20

Diese Bestimmungen beweisen mit Deutlichkeit die Bibasizität der in den wässerigen Platintetrabromidlösungen enthaltenen Säure.

Wir beobachten in der That zwei Punkte, in welchen die Neutralisationskurve ihre Richtung scharf ändert; der eine derselben entspricht 6.25 ccm $^1/_{100}$ norm. Alkali, d. h. der Bildung des sauren Salzes, der andere 12.5 ccm, d. h. der vollständigen Neutralisation der Säure. Der Gang der Neutralisationskurve ist derjenige, welcher für jene zweibasischen Säuren charakteristisch ist, die nur eines ihrer sauren Wasserstoffatome stark elektrolytisch abdissoziieren und es konnte, den für die elektrische Leitfähigkeit der freien Säure erhaltenen Zahlen zufolge, nicht anders sein.

Das in Wasser an sich so schwer lösliche Platintetrabromid löst sich sehr leicht in jener Menge $^1/_{10}$ norm. Natronlauge auf, welche, auf das angewandte Gewicht bezogen, zwei Molekülen Natron entspricht. Durch ganz schwache Erwärmung erhält man sehr schnell eine dunkelrote, vollkommen klare Lösung; dafs dieselbe das Salz $\{PtBr_4(OH)_2\}Na_2$ enthält, geht aus den von uns ausgeführten Bestimmungen der molekularen elektrischen Leitfähigkeit hervor.

$t = 25°$	v	μ
	32	105.3
	64	109.2
	128	114.9
	256	118.5
	512	122.9
	1024	125.6

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32} = 20.3$ beweist, dafs in der untersuchten Lösung das neutrale Salz einer zweibasischen Säure enthalten ist.

Vermischt man äquimolekulare Mengen von Platinbromid und Lithiumkarbonat mit wenig Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade, so findet unter Kohlensäureentwickelung die vollständige Lösung der angewandten Stoffe statt. Die dunkelrote Lösung wird im trockenen Vakuum syrupdick; sie liefert jedoch keine Krystalle. Man erhält zwar daraus durch Alkohol eine braune Masse, welche in Wasser mit dunkelroter Farbe spielend leicht löslich ist und welche wahrscheinlich das Lithiumsalz darstellt: sie ist aber so zerfliefslich, dafs man sie weder zwischen Fliefspapier noch auf Thon trocknen kann, so dafs wir auf ihre Analyse verzichten mufsten.

Wir konnten auch kein Baryumsalz darstellen, sei es durch Behandlung des Platintetrabromids mit der nötigen Quantität Baryum-

hydrat, sei es durch Anwendung von Baryumkarbonat. In beiden Fällen färbte sich die Lösung dunkelrot, aber noch vor der vollständigen Lösung des Platintetrabromids schied sich einer gelbbrauner Stoff aus, welchen wir nicht näher untersucht haben.

Trotz des Mifslingens letzterer Versuche scheint uns, dafs die in diesem Aufsatze mitgeteilten Beobachtungen mehr als genügend sind, um zu beweisen, dafs in den wässerigen Lösungen des Platintetrabromids eine Platintetrabromsäure enthalten ist, welcher man die Formel $\{PtBr_4(OH)_2\}H_2$ zuerteilen mufs.

Rom, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1900.

Die Sulfocyanide des Kupfers und Silbers in der Gewichtsanalyse.

Von

R. G. VAN NAME.[1]

Cuprosulfocyanid (Cuprorhodanid).

Im Jahre 1854 machte RIVOT[2] darauf aufmerksam, dafs es möglich sei, das Kupfer gewichtsanalytisch durch Wägung als Kupfersulfocyanid zu bestimmen und gleichzeitig wies er auf die Vorteile dieses Verfahrens hin für die Trennung des Kupfers von anderen Metallen. RIVOTS Methode bestand darin, dafs er die zu analysierende Substanz in Salzsäure löste, das Kupfer durch unterphosphorige oder schweflige Säure reduzierte und es dann durch Kaliumsulfocyanid ausfällte. Der bei mäfsiger Temperatur getrocknete Niederschlag wurde direkt als Cuprosulfocyanid gewogen und zur Kontrolle noch durch Erhitzen mit Schwefel in Cuprosulfid übergeführt und als solches nochmals zur Wägung gebracht.

In seinem bekannten Buch über quantitative Analyse giebt FRESENIUS an einer Stelle[3] an, dafs die Wägung des Kupfers als Kuprosulfocyanid nicht anwendbar sei, weil dieser Körper immer Wasser zurückhält, selbst wenn man ihn bis zu beginnender Zersetzung erhitzt. Als Urheber dieser Angabe werden genannt Claus,[4] der in dem Niederschlage nach dem Trocknen bei 115° noch 3% Wasser fand, und MEITZENDORFF, welcher bei gleichen Versuchsbedingungen noch einen Wassergehalt von 1.54% ermittelt hatte.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] *Compt. rend.* **38**, 868.

[3] FRESENIUS, 4. Aufl., 1, 187.

[4] L. GMELIN, Handbuch IV, 472.

An einer anderen Stelle desselben Bandes[1] dagegen giebt FRESENIUS nach einer Prüfung der Methode, bei welcher 99.66 % des theoretischen Wertes für Kupfer gefunden wurden, an, dafs das in Frage stehende Verfahren anwendbar sei, obgleich man leicht zu niedrige Werte erhält, besonders bei Gegenwart von freier Säure.

Von neuem wurde im Jahre 1878 das RIVOT'sche Verfahren empfohlen von BUSSE,[2] der es zur Bestimmung des Kupfers allein und in Gegenwart von Eisen, Nickel, Zink und Arsen benutzt hatte. Die erhaltenen Werte kamen sehr nahe an die theoretischen heran und waren durchaus vergleichbar mit den Zahlen, die er erhielt, als er das Kuprosulfocyanid durch Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Kuprosulfid überführte.

Trotz der offenbaren Vorzüge, die RIVOTS Methode in gewissen Fällen vor den anderen Verfahren zur Bestimmung von Kupfer besitzt, ist sie niemals in allgemeinen Gebrauch gekommen. Der Hauptgrund hierfür ist offenbar der, dafs der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und zur Wägung gebracht werden mufste, was immer schwierig ist und Ungenauigkeiten verursacht, so dafs jedes Verfahren, welches diese Operation erfordert, mit aufserordentlicher Sorgfalt ausgeführt werden mufs.

Bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen wurde diese Schwierigkeit dadurch umgangen, dafs der Niederschlag über Asbest im perforierten Platintiegel filtriert und in dem letzteren später zur Wägung gebracht wurde. Die Ausführung des Verfahrens geschah folgendermafsen: Eine geeignete Quantität einer Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt wurde aus einer Bürette abgemessen, sodann hinreichend verdünnt und mit einigen Kubikcentimetern einer gesättigten Ammoniumbisulfitlösung versetzt; hierauf wurde das Kupfer durch einen Überschufs von Ammoniumsulfocyanid gefällt. Den Niederschlag filtrierte man nach dem Absetzen über Asbest in einem gewogenen Tiegel ab, wusch ihn mit kaltem Wasser aus und trocknete bei 110° bis zur Gewichtskonstanz.

In der Tabelle I sind eine Anzahl von Versuchen zusammengestellt, die auf diese Weise ansgeführt wurden. Die angewandte Kupferlösung war genau $^1/_{10}$-normal; ihr Titer wurde elektrolytisch festgestellt. Da die Rhodanammonlösung etwas stärker als $^1/_{10}$-normal war, so sind 13 ccm derselben bereits mehr (und zwar ca. 1 ccm

---

[1] 6. Aufl., 1, 335.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* 17, 53.

Über das Platintetrabromid.

Von

A. Miolati und I. Bellucci.

Als wir uns dazu entschlossen, andere Verbindungen des Platins aufzusuchen, welche sich dem Platintetrachlorid analog verhielten, d. h. Verbindungen die nicht das Verhalten eines Salzes sondern jenes eines Säureanhydrids zeigten, war es natürlich, dafs wir vor allem an die zwei anderen bekannten Halogenverbindungen des tetravalenten Platins, das Tetrabromid und das Tetrajodid, dachten, und zwar mehr an das erste als an das zweite.

Das Platintetrabromid $PtBr_4$ lässt sich leicht im reinen Zustande nach der Methode von V. Meyer und Züblin[1] erhalten, es besitzt aber, dem Platintetrachlorid gegenüber, den Nachteil, nur spärlich in Wasser löslich zu sein. (Nach den Lehrbüchern bei 20° sind in 100 g der gesättigten Lösung nur 0.41 g $PtBr_4$ enthalten.) Da dieses Tetrabromid durch längeres Erhitzen der Bromplatinsäure $PtBr_6H_2$ auf höhere Temperatur (180—200°) erhalten wird, so hätte man glauben können, dafs seine geringe Löslichkeit von der angewandten Darstellungsart abhängen könnte; wir haben deshalb gesucht, ob es uns gelingen würde, das Tetrabromid auf dieselbe Weise wie das Platintetrachlorid, d. h. nach der Gleichung

$$PtBr_6Ag_2 + 2\,H_2O = \{PtBr_4(OH)_2\}\,H_2 + 2\,AgBr$$

darzustellen.

Aus dem Natriumbromoplatinat haben wir zuerst durch doppelte Umsetzung das in Wasser unlösliche Silbersalz bereitet, von dessen richtiger Zusammensetzung wir uns durch eine vollständige Analyse versichert haben, es stellte sich aber heraus, dafs das Silberbromoplatinat beim Kochen mit einem grofsen Überschufs von Wasser

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13** (1880), 404.

vollkommen beständig ist; selbst nach längerer Zeit kann man nicht die geringste Zersetzung wahrnehmen, das Wasser bleibt farblos und neutral, das Salz wird nur etwas dunkler und kompakter. Auch beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 150° bleibt das Salz unzersetzt.

Man hätte einen anderen Ausgangskörper auswählen können, z. B. das Silbersalz, welches dem nach Pitkin[1] und Pigeon[2] existenzfähigen Kaliumdichlorotetrabromoplatinat $PtBr_4Cl_2K_2$ entspricht und sehen, ob beim Kochen mit Wasser eine Zersetzung in hydriertes Platintetrabromid und Chlorsilber stattgefunden hätte. Nach den Erfahrungen aber, welche der eine von uns über die gemischten Halogenplatinate gesammelt hat,[3] erachten wir es nicht als zweckmäfsig den angedeuteten Weg einzuschlagen und entschlossen wir uns deshalb, trotz ihrer Verdünnung die Lösungen des nach der Methode von V. Meyer und Zublin dargestellten Platintetrabromids zu untersuchen. Vor dem Gebrauch haben wir mit dem von uns dargestellten Salz eine Platinbestimmung ausgeführt, welche uns ein mit der Formel $PtBr_4$ stimmendes Resultat geliefert hat.

0.3168 g Substanz haben nach dem Glühen 0.1190 g Platin zurückgelassen, oder auf 100 Teile bezogen:

	Gefunden:	Berechnet für $PtBr_4$:
Pt	37.62	37.86

Wir oben gesagt worden ist, löst sich das Platintetrabromid nur wenig in Wasser, es liefert eine rotbraune nicht sehr intensiv gefärbte Lösung, welche mit Lösungen von Silber-, Thallium-, Blei- und Quecksilberoxydsalzen gemischt, unlösliche Niederschläge bildet, die sich den ausgeführten quantitativen Analysen zufolge als Derivate einer Tetrabromplatinsäure $\{PtBr_4(OH)_2\}H_2$ erwiesen haben.

Silbersalz, $\{PtBr_4(OH)_2\} Ag_2$.

Die kalte Lösung von Platintetrabromid wurde mit einem geringen Überschufs einer Silbernitratlösung versetzt; der entstandene dunkelbraune Niederschlag wurde durch kaltes Wasser, worin er ganz unlöslich ist, vollständig ausgewaschen, bei 100° getrocknet und dann analysiert.

---

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* 1 (1878), 1472; 2 (1879), 296. 408.

[2] *Ann. chim. phys.* [7] 2 (1894), 590.

[3] A. Miolati, *Z. anorg. Chem.* 14, 237.

1. 0.2451 g Substanz in einem Rose'schen Tiegel durch Wasserstoff reduziert haben 0.1307 g Platin und Silber zurückgelassen.
2. 0.2592 g Substanz, ähnlich behandelt, lieferten 0.1387 g Platin und Silber. Aus dieser Mischung wurde durch Schwefelsäure das Silber entfernt und nachher 0.0650 g Platin gewogen.
3. 0.4458 g Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kaliumnatriumcarbonat 0.4368 g Bromsilber, die 0.1859 g Brom entsprachen.

Bezieht man diese Resultate auf 100 Teile, so erhält man:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\{PtBr_4(OH)_2\}Ag_2$:
Pt+Ag	53.32	53.51	—	53.71
Pt	—	25.08	—	25.48
Ag	—	28.43	—	28.23
Br	—	—	41.70	41.83

Thalliumsalz, $\{PtBr_4(OH)_2\}Tl_2$.

Es ist, wie das vorige Salz, ein brauner Niederschlag, welcher aus der wässerigen Platintetrabromidlösung durch Thalloacetat erhalten worden ist. Vollständig durch Wasser ausgewaschen und im Vakuumexiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet gab das Salz folgende analytische Resultate:

1. 0.2828 g Substanz lieferten 0.0557 g Platin und 0.1925 g Jodthallium, die 0.1187 g Thallium entsprechen. Die Trennung des Platins vom Thallium wurde nach der bei der Analyse der Thallosalze der Tetra- und Pentachlorplatinsäure angewandten Methode ausgeführt.
2. 0.4608 g Substanz gaben in ähnlicher Weise 0.0926 g Platin und 0.3168 g Jodthallium, die 0.1954 g Thallium entsprechend sind.
3. 0.6777 g Substanz lieferten nach dem Glühen mit Kaliumnatriumcarbonat 0.5281 g Bromsilber, entsprechend 0.2247 g Brom.

Oder in Prozenten ausgedrückt:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\{PtBr_4(OH)_2\}Tl_2$:
Pt	19.7	20.1	—	20.36
Tl	42.0	42.4	—	42.66
Br	—	—	33.2	33.42

Bleisalz, $\{PtBr_4(OH)_2\}Pb.Pb(OH)_2$.

Es wurde aus der wässerigen Platintetrabromidlösung durch neutrales Bleiacetat ausgefällt. Dunkelbraunes Pulver, welches nach dem Trocknen folgende analytischen Resultate lieferte:

1. 0.2549 g Substanz mit konz. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz abgeraucht, gaben 0.2036 g Platin und Bleisulfat. Nach dem vollständigen Ausziehen dieses Rückstandes mit Ammonacetat wurde 0.0486 g Platin gewogen.
2. 0.3443 g Substanz in ähnlicher Weise lieferten 0.2758 g Platin und Bleisulfat, aus welchen 0.0667 g Platin erhalten wurden.
3. 0.4067 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kaliumnatriumcarbonat 0.3040 g Bromsilber.

Drückt man diese Resultate in Prozenten aus, so erhält man:

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\{PtBr_4(OH)_2\}Pb.Pb(OH)_2$:
$Pb + PbSO_4$	79.9	80.1	—	80.35
Pt	19.1	19.4	—	19.55
Pb	41.5	41.5	—	41.53
Br	—	—	31.8	32.09

Quecksilbersalz, $\{PtBr_4(OH)_2\}$ Hg.

Beim Mischen der wässerigen Lösungen von Platintetrabromid und Quecksilberacetat entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher, gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet, bei der Analyse folgende Ergebnisse gab:

1. 0.1792 g Substanz haben nach dem Glühen 0.0461 g Platin zurückgelassen.
2. 0.2579 g Substanz haben nach dem Glühen 0.0665 g Platin zurückgelassen.
3. 0.2932 g Substanz wurden mit Zink und verd. Salpetersäure behandelt. Der Rückstand der darauf erfolgten Filtration, wurde geglüht und gewogen, und der Filtrat mit Silbernitrat gefällt. Es wurde somit 0.0759 g Platin und 0.2914 g Bromsilber erhalten.
4. 0.3716 g Substanz wurden mit Natronhydrat geschmolzen und gaben nachher 0.3709 g Bromsilber.

Diesen Resultaten entsprechen folgende Prozente:

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$\{PtBr_4(OH)_2\}$Hg:
Pt	25.7	25.8	25.9	—	20.8
Br	—	—	42.3	42.5	42.7

Die Bildung und die Zusammensetzung der soeben beschriebenen Salze beweisen schon augenscheinlich, dafs in der wässerigen Lösung des Platintetrabromids eine zweibasische Säure enthalten ist, welche durch Addition von zwei Molekülen Wasser zu einem Molekül Platintetrabromid gebildet wird. Das Platintetrabromid

zeigt somit dasselbe eigenthümliche Verhalten wie das Tetrachlorid, es ist nicht als ein Halogensalz sondern als ein Säureanhydrid zu betrachten.

Um das Gesagte zu bekräftigen und um unsere Kenntnisse über die Natur der neuen Säure, welche zu einer so interessanten Klasse anorganischer Verbindungen gehört, zu vermehren, haben wir auch einige elektrische Leitfähigkeitsbestimmungen ausgeführt.

Was das Platintretrachlorid selbst anbetrifft, so konnten wir nur einige sehr verdünnte Lösungen untersuchen. Die hier unten mitgeteilten Zahlen sind die Mittelwerte der mit zwei voneinander unabhängig bereiteten Lösungen erhaltenen Resultate. Diese und alle übrigen Bestimmungen wurden bei 25° ausgeführt; die Leitfähigkeiten wurden in Mhos ausgedrückt:

v	μ	Jodsäure
128	344.4	364
256	348.9	371
512	353.6	376
1024	359.4	377

Die mitgeteilten Zahlen zeigen, dafs die Säure, welche sich beim Lösen des Platintetrabromids in Wasser bildet, eine derjenigen zweibasischen Säuren ist, in welches nur eins der zwei vertretbaren Wasserstoffatome stark dissoziiert ist. In der That, die erhaltenen Zahlen wachsen mit der Verdünnung in ähnlicher Weise wie bei der Jodsäure. Die Bibasizität der Tetrabromplatinsäure geht jedoch nicht nur aus der Zusammensetzung der oben beschriebenen Salze, sondern auch aus dem Gang ihrer allmählichen Neutralisation durch Natron und durch Ammoniak hervor.

Wie für die früher untersuchten Säuren, die Tetrachlor- und die Pentachlorplatinsäure,

$$\{PtCl_4(OH)_2\}H_2 \text{ und } \{PtCl_5(OH)\}H_2$$

gemacht worden ist, haben wir eine Reihe Lösungen hergestellt, welche alle in demselben Volum die gleiche Quantität Platintetrabromid neben verschiedenen und von einer zu der anderen Lösung zunehmenden Mengen Alkali enthielten. Es wurde demnach zu 8 ccm einer $^1/_{128}$ norm. Platintetrabromidlösung eine gewisse Anzahl Kubikcentimeter einer $^1/_{100}$ norm. Alkalilösung (Natronlauge oder Ammoniak) hinzugefügt und dann das Volum mit destilliertem Wasser auf 25 ccm gebracht. Von diesen Lösungen haben wir die spezifische Leit-

fähigkeit bei 25° bestimmt; die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt und in der beigelegten Figur graphisch dargestellt.

ccm $^1/_{100}$ norm. Alkali	λ (NH_3)	λ (NaOH)	Mol. Alkali pro 1 Mol. $PtBr_4$
0	0.853	0.853	0.00
1	0.777	0.762	0.16
2	0.687	0.658	0.32
4	0.526	0.469	0.64
5	0.443	0.394	0.80
6	0.367	0.316	0.96
7	0.386	0.316	1.12
9	0.451	0.389	1.44
11	0.522	0.457	1.76
12	0.531	0.500	1.92
13	0.540	0.583	2.08
15	0.540	0.756	2.40
17	0.542	0.928	3.20

Diese Bestimmungen beweisen mit Deutlichkeit die Bibasizität der in den wässerigen Platintetrabromidlösungen enthaltenen Säure.

Wir beobachten in der That zwei Punkte, in welchen die Neutralisationskurve ihre Richtung scharf ändert; der eine derselben entspricht 6.25 ccm $^1/_{100}$ norm. Alkali, d. h. der Bildung des sauren Salzes, der andere 12.5 ccm, d. h. der vollständigen Neutralisation der Säure. Der Gang der Neutralisationskurve ist derjenige, welcher für jene zweibasischen Säuren charakteristisch ist, die nur eines ihrer sauren Wasserstoffatome stark elektrolytisch abdissoziieren und es konnte, den für die elektrische Leitfähigkeit der freien Säure erhaltenen Zahlen zufolge, nicht anders sein.

Das in Wasser an sich so schwer lösliche Platintetrabromid löst sich sehr leicht in jener Menge $^1/_{10}$ norm. Natronlauge auf, welche, auf das angewandte Gewicht bezogen, zwei Molekülen Natron entspricht. Durch ganz schwache Erwärmung erhält man sehr schnell eine dunkelrote, vollkommen klare Lösung; dafs dieselbe das Salz $\{PtBr_4(OH)_2\}Na_2$ enthält, geht aus den von uns ausgeführten Bestimmungen der molekularen elektrischen Leitfähigkeit hervor.

$t = 25°$	v	μ
	32	105.3
	64	109.2
	128	114.9
	256	118.5
	512	122.9
	1024	125.6

Die Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32} = 20.3$ beweist, dafs in der untersuchten Lösung das neutrale Salz einer zweibasischen Säure enthalten ist.

Vermischt man äquimolekulare Mengen von Platinbromid und Lithiumkarbonat mit wenig Wasser und erwärmt auf dem Wasserbade, so findet unter Kohlensäureentwickelung die vollständige Lösung der angewandten Stoffe statt. Die dunkelrote Lösung wird im trockenen Vakuum syrupdick; sie liefert jedoch keine Krystalle. Man erhält zwar daraus durch Alkohol eine braune Masse, welche in Wasser mit dunkelroter Farbe spielend leicht löslich ist und welche wahrscheinlich das Lithiumsalz darstellt; sie ist aber so zerfliefslich, dafs man sie weder zwischen Fliefspapier noch auf Thon trocknen kann, so dafs wir auf ihre Analyse verzichten mufsten.

Wir konnten auch kein Baryumsalz darstellen, sei es durch Behandlung des Platintetrabromids mit der nötigen Quantität Baryum-

hydrat, sei es durch Anwendung von Baryumkarbonat. In beiden Fällen färbte sich die Lösung dunkelrot, aber noch vor der vollständigen Lösung des Platintetrabromids schied sich einer gelbbrauner Stoff aus, welchen wir nicht näher untersucht haben.

Trotz des Mifslingens letzterer Versuche scheint uns, dafs die in diesem Aufsatze mitgeteilten Beobachtungen mehr als genügend sind, um zu beweisen, dafs in den wässerigen Lösungen des Platintetrabromids eine Platintetrabromsäure enthalten ist, welcher man die Formel $\{PtBr_4(OH)_2\}H_2$ zuerteilen mufs.

Rom, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1900.

Die Sulfocyanide des Kupfers und Silbers in der Gewichtsanalyse.

Von

R. G. VAN NAME.[1]

Cuprosulfocyanid (Cuprorhodanid).

Im Jahre 1854 machte RIVOT[2] darauf aufmerksam, dafs es möglich sei, das Kupfer gewichtsanalytisch durch Wägung als Kupfersulfocyanid zu bestimmen und gleichzeitig wies er auf die Vorteile dieses Verfahrens hin für die Trennung des Kupfers von anderen Metallen. RIVOTS Methode bestand darin, dafs er die zu analysierende Substanz in Salzsäure löste, das Kupfer durch unterphosphorige oder schweflige Säure reduzierte und es dann durch Kaliumsulfocyanid ausfällte. Der bei mäfsiger Temperatur getrocknete Niederschlag wurde direkt als Cuprosulfocyanid gewogen und zur Kontrolle noch durch Erhitzen mit Schwefel in Cuprosulfid übergeführt und als solches nochmals zur Wägung gebracht.

In seinem bekannten Buch über quantitative Analyse giebt FRESENIUS an einer Stelle[3] an, dafs die Wägung des Kupfers als Kuprosulfocyanid nicht anwendbar sei, weil dieser Körper immer Wasser zurückhält, selbst wenn man ihn bis zu beginnender Zersetzung erhitzt. Als Urheber dieser Angabe werden genannt CLAUS,[4] der in dem Niederschlage nach dem Trocknen bei 115° noch 3% Wasser fand, und MEITZENDORFF, welcher bei gleichen Versuchsbedingungen noch einen Wassergehalt von 1.54% ermittelt hatte.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.
[2] *Compt. rend.* **38**, 868.
[3] FRESENIUS, 4. Aufl., 1, 187.
[4] L. GMELIN, Handbuch IV, 472.

An einer anderen Stelle desselben Bandes[1] dagegen giebt FRESENIUS nach einer Prüfung der Methode, bei welcher 99.66 $^0/_0$ des theoretischen Wertes für Kupfer gefunden wurden, an, dafs das in Frage stehende Verfahren anwendbar sei, obgleich man leicht zu niedrige Werte erhält, besonders bei Gegenwart von freier Säure.

Von neuem wurde im Jahre 1878 das RIVOT'sche Verfahren empfohlen von BUSSE,[2] der es zur Bestimmung des Kupfers allein und in Gegenwart von Eisen, Nickel, Zink und Arsen benutzt hatte. Die erhaltenen Werte kamen sehr nahe an die theoretischen heran und waren durchaus vergleichbar mit den Zahlen, die er erhielt, als er das Kuprosulfocyanid durch Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom in Kuprosulfid überführte.

Trotz der offenbaren Vorzüge, die RIVOTS Methode in gewissen Fällen vor den anderen Verfahren zur Bestimmung von Kupfer besitzt, ist sie niemals in allgemeinen Gebrauch gekommen. Der Hauptgrund hierfür ist offenbar der, dafs der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt und zur Wägung gebracht werden mufste, was immer schwierig ist und Ungenauigkeiten verursacht, so dafs jedes Verfahren, welches diese Operation erfordert, mit aufserordentlicher Sorgfalt ausgeführt werden mufs.

Bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen wurde diese Schwierigkeit dadurch umgangen, dafs der Niederschlag über Asbest im perforierten Platintiegel filtriert und in dem letzteren später zur Wägung gebracht wurde. Die Ausführung des Verfahrens geschah folgendermafsen: Eine geeignete Quantität einer Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt wurde aus einer Bürette abgemessen, sodann hinreichend verdünnt und mit einigen Kubikcentimetern einer gesättigten Ammoniumbisulfitlösung versetzt; hierauf wurde das Kupfer durch einen Überschufs von Ammoniumsulfocyanid gefällt. Den Niederschlag filtrierte man nach dem Absetzen über Asbest in einem gewogenen Tiegel ab, wusch ihn mit kaltem Wasser aus und trocknete bei 110° bis zur Gewichtskonstanz.

In der Tabelle I sind eine Anzahl von Versuchen zusammengestellt, die auf diese Weise ansgeführt wurden. Die angewandte Kupferlösung war genau $^1/_{10}$-normal; ihr Titer wurde elektrolytisch festgestellt. Da die Rhodanammonlösung etwas stärker als $^1/_{10}$-normal war, so sind 13 ccm derselben bereits mehr (und zwar ca. 1 ccm

---

[1] 6. Aufl., 1, 335.

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* 17, 53.

mehr) als zur Fällung von 25 ccm der Kupfersulfatlösung theoretisch erforderlich sind. Das Ammoniumbisulfit wurde stets frisch hergestellt durch Absättigen von wässerigem Ammoniak mit schwefeliger Säure; die angewandte Menge reichte hin, um der Lösung einen starken und dauernden Geruch nach Schwefeldioxyd zu erteilen.

Tabelle I.

Für jeden Versuch wurden 25 ccm einer $^1/_{10}$-n.-Kupfersulfatlösung = 0.0795 g Cu angewendet.

Nr.	Angew. konz. H_2SO_4 ccm	Gesättigte Lösung von HNH_4SO_3 ccm	Ca. $^1/_{10}$-n NH_4SCN-Lösung ccm	End-volumen ccm	Absetz-dauer in Stunden	Gefundenes Cu g	Fehler g
1	—	5	13	68	$\frac{1}{4}$	0.0795	0.0000
2	—	3	13	66	48	0.0793	−0.0002
3	—	3	25	78	$\frac{1}{2}$	0.0796	+0.0001
4	—	3	25	78	12	0.0796	+0.0001
5	1.5	10	13	85	12	0.0792	−0.0003
6	1.5	8	13	105	48	0.0785	−0.0010
7	1.5	3	25	85	4	0.0783	−0.0012
8	1.5	5	25	85	21	0.0795	0.0000
9	5	5	25	85	3	0.0797	+0.0002
10	15	10	25	115	21	0.0793	−0.0002
	konz. HCl						
11	10	5	25	100	20	0.0795	0.0000
12	25	10	25	100	28	0.0784	−0.0011

Falls freie Säure nicht vorhanden, so ist die Zeit des Stehens vor der Filtration und die überschüssige Menge Rhodanammon praktisch ohne Einfluſs, wie die Versuche 1—4 der obenstehenden Tabelle zeigen. Die Versuche 5—10 wurden ausgeführt in Gegenwart verschieden groſser Mengen freier Schwefelsäure, deren Zusatz bis zu 12°/₀ des gesamten Flüssigkeitsvolumens gesteigert wurde. Innerhalb der angegebenen Grenzen hat die Säure keine hinreichende Lösungswirkung auf das Kupfersulfocyanid, um die Genauigkeit des Prozesses wesentlich zu beeinflussen, dagegen verzögert sie die Fällung, so daſs es nötig wird, die Zeitdauer bis zum Filtrieren zu vergröſsern im Verhältnis zu der vorhandenen Säuremenge. Bei einigen Versuchen war die Fällung sichtlich unvollständig, sogar

nach mehrstündigem Stehen. Dieser Einflufs der Säure aber tritt in der Tabelle kaum zu Tage, weil die Flüssigkeit vor der Filtration stets so lange stehen blieb, bis alles Kupfer ausgefallen zu sein schien.

Der in No. 7 gefundene zu niedrige Wert ist offenbar auf unvollständige Ausfällung zurückzuführen, obgleich aus No. 9 hervorgeht, dafs selbst bei gröfserer Menge freier Säure innerhalb 3 Stunden vollkommene Fällung erfolgen kann. Im allgemeinen aber ist es sicherer, die Lösung mit dem Niederschlag längere Zeit (12 Stunden oder mehr) stehen zu lassen, wenn viel freie Säure vorhanden ist.

Ein Vergleich der Versuche 5 und 6, bei denen nur ein geringer Überschufs von NH_4CNS angewendet wurde, mit den Werten von 7 bis 12 zeigt, dafs ein gröfserer Überschufs des Fällungsmittels in Gegenwart freier Säure entschieden vorteilhaft ist. — Aus den Resultaten der Versuche 11 und 12 kann man folgern, dafs Salzsäure keinen gröfseren störenden Einflufs ausübt als Schwefelsäure, obgleich bei Nr. 12, wo die konzentrierte Säure fast ein Viertel des Gesamtvolumens betrug, offenbar eine geringe lösende Wirkung derselben sich bemerbar machte. Als das Filtrat von dieser Fällung auf 25 ccm konzentriert und mit Ferrocyankalium geprüft wurde, zeigte sich eine starke Reaktion auf Kupfer und in derselben Weise verhielt sich das Filtrat von Nr. 6. Verschiedene andere Filtrate dagegen, die in gleicher Weise geprüft wurden, zeigten nur ganz unbedeutende Kupferreaktion. Das Filtrat von der Fällung Nr. 7 wurde nicht geprüft.

Die Tabelle II zeigt die Resultate einer Reihe von Versuchen, die in der oben angegebenen Weise, jedoch unter Anwendung einer gröfseren Kupfermenge, ausgeführt sind. Die Kupfersulfatlösung war nahezu $^1/_5$-normal; ihr Titer wurde elektrolytisch bestimmt. Die verwendete Rhodanammonlösung war mit der früheren identisch; es wurde hier aber stets ein beträchtlicher Überschufs des Fällungsmittels angewendet.

(Siehe Tabelle II, S. 234).

Immer wenn freie Säure vorhanden war, wurde mehr als die doppelte der theoretisch zur Fällung erforderlichen Menge verwendet und die Lösung mit dem Niederschlage blieb wenigstens 20 Stunden stehen, damit sich das Kupfer quantitativ abscheiden konnte. Die Fällung wurde in der Kälte und — wie die Tabelle zeigt — in ziemlich verdünnter Lösung vorgenommen. Ist die Lösung nämlich

Tabelle II.

Nr.	Angew. Cu g	H_2SO_4, konz. ccm	Ca. $^1/_{10}$-n. NH_4CNS ccm	End-volumen ccm	$Cu_2S_2(CN)_2$ gef., berechnet als Cu g	Fehler g	Cu im Filtrat
1	0.3175	—	60	500	0.3176	+0.0001	—
2	0.3175	—	60	500	0.3177	+0.0002	—
3	0.3175	—	60	500	0.3176	+0.0001	—
4	0.3175	10	100	500	0.3175	0.0000	—
		HCl konz.					
5	0.3175	20	100	500	0.3165	−0.0010	deutlich

zu konzentriert, so fällt der Niederschlag in sehr fein verteiltem Zustande aus, so dafs er nur schwierig zu filtrieren ist.

Zur vollständigen Trocknung des Kuprorhodenids bei 110° sind im allgemeinen 2 bis 3 Stunden erforderlich. Ein längeres Erhitzen ist nicht zu empfehlen, da sonst eine Gewichtszunahme erfolgt, wie das folgende Beispiel zeigt, bei dem eine Reihe von Gewichten desselben Niederschlages bei einer Anzahl aufeinanderfolgender Wägungen angegeben ist.

	$Cu_2S_2(CN)_2$ g	Berechnet auf Cu g
Nach 2 Stunden bei 110°	0.6060	0.3167
„ 4 „ „ 110°	0.6059	0.3167
„ 19 „ „ 110°	0.6067	0.3171
„ 23 „ „ 110°	0.6069	0.3172

Diese Neigung, an Gewicht zuzunehmen, ist jedoch gewöhnlich weniger ausgesprochen als bei dem angeführten Beispiel; sie thut im allgemeinen der Genauigkeit des Verfahrens keinen Abbruch, wenn das Erhitzen nicht weit über die erforderliche Zeitdauer fortgesetzt wird.

Die beschriebene Methode ist leicht auszuführen und ist auch von beträchtlicher Genauigkeit, wie die Tabellen I und II zeigen. Aus der Natur der benutzten Reaktion ergiebt sich schon deutlich, dafs diese Methode durch das Vorhandensein anderer Metalle weit weniger beeinflufst wird, als die anderen gravimetrischen Bestimmungsmethoden des Kupfers; sie kann deswegen in manchen Fällen erfolgreich verwendet werden, wo die elektrolytische Bestimmung des Kupfers oder seine Fällung als Oxyd eine vorherige Trennung von anderen vorhandenen Metallen erfordern würde.

Silbersulfocyanid (Silberrhodanid).

Das Silberrhodanid ist — abweichend von dem analogen Kupfersalz — löslich in überschüssigem Rhodanammon oder Rhodanalkali und infolgedessen können diese letzteren Körper nicht für die Fällung des Silbers zur gewichtsanalytischen Bestimmung desselben verwendet werden. Der umgekehrte Prozefs jedoch — die Fällung eines löslichen Sulfocyanids durch einen Überschufs an Silbernitrat giebt — wie aus den im folgenden beschriebenen Versuchen hervorgeht — eine gute Methode zur Gehaltsbestimmung von Sulfocyanidlösungen oder — allgemeiner — zur Bestimmung der Sulfocyanwasserstoffsäure.

In frisch gefälltem Zustande ist das Rhodansilber dem Aussehen nach dem Chlorid sehr ähnlich; bleibt es aber wenige Stunden stehen, so wird es feinkörnig und ist sehr leicht zu filtrieren und auszuwaschen. Es kann ohne Gefahr auf einem Asbestfilter bei 110° bis 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden, bei höherer Temperatur jedoch tritt Zersetzung ein; der Rückstand ist Silbersulfid.

Die Versuche, die weiter unten in der Tabelle zusammengestellt sind, wurden in der folgenden Weise ausgeführt. Je 25 ccm einer annähernd $^{1}/_{10}$-n-Rhodanammonlösung wurden aus einer Bürette abgemessen, mit 100 ccm Wasser verdünnt und mit Silbernitratlösung im Überschufs versetzt. Der Niederschlag wurde über Asbest im perforierten Platintiegel filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was gewöhnlich 2 bis 3 Stunden dauerte.

Die Filtration wird erleichtert, wenn man den Niederschlag einige Stunden absitzen läfst; diese Mafsnahme ist jedoch nicht wesentlich, da es bei einiger Sorgfalt leicht ist, auch dann ein klares Filtrat zu bekommen, wenn man sogleich nach dem Fällen filtriert.

Die Ammoniumsulfocyanidlösung wurde aus reinem Salz hergestellt, das besonders geprüft wurde und sich dabei als chlorfrei erwies. Dieser Umstand ist von einiger Wichtigkeit, weil Chlor eine gewöhnlich vorkommende Verunreinigung des Rhodanammons bildet und weil eine wesentliche Verunreinigung mit diesem Element die Resultate fehlerhaft macht.

Tabelle III.

Endvolumen der Flüssigkeit 150 ccm.
25 ccm der Rhodanammonlösung sind äquivalent 25.15 ccm der Silbernitratlösung.

Nr.	Angew. NH_4CNS	Angew. $AgNO_3$	Angew. Überschuſs vom $AgNO_3$	Gefunden AgSCN
	ccm	ccm	ccm	g
1	25	25.3	0.15	0.4372
2	25	25.3	0.15	0.4376
3	25	25.4	0.25	0.4373
4	25	25.4	0.25	0.4375
5	25	30.4	5.25	0.4382
6	25	Groſser Überschuſs		0.4366
7	25	„ „		0.4381
8	25	„ „		0.4373
9	25	„ „		0 4372
10	25	„ „		0.4369

Um den Einfluſs eines wechselnden Überschusses an Silber aufzufinden, wurde zunächst eine annähernd $^1/_{10}$-n Silbernitratlösung mit der Rhodanammonlösung titriert und auf diese Weise das Verhältnis der beiden Lösungen festgestellt. Für die ersten fünf in Tabelle III zusammengestellten Versuche wurde diese Silberlösung verwendet. Für die übrigen Versuche wurde die zugesetzte Silbermenge nicht abgemessen, sondern einfach nach Gutdünken zugesetzt, sodaſs die Versuchsbedingungen sich so gestalteten, wie sie bei der praktischen Ausführung der Methode sind.

Der mittlere Wert der letzten Kolumne ist 0.4374, was 0.2006 g Rhodanammon für je 25 ccm der Lösung entspricht.

Der Titer der Rhodanammonlösung wurde auch volumetrisch nach der Volhard'schen Methode bestimmt. Als mittlerer Wert wurde durch vier sorgfältig mit Silberlösung von bekanntem Gehalt ausgeführte Titrationen gefunden: 0.2003 g Rhodanammon in 25 ccm der Lösung. Diese Differenz in den nach den beiden verschiedenen Methoden bestimmten Titern (1 Teil auf 670 Teile) ist weit geringer als die Abweichungen, die man oft bei zwei aufeinanderfolgenden Bestimmungen nach der Volhard'schen Methode findet, wenn im

übrigen die Versuchsbedingungen — Konzentration der Lösung und und Volumen derselben — die gleichen sind. Der Fehler ist etwa im ganzen so grofs, wie er bei einer Titration durch einen Tropfen zu viel oder zu wenig entstehen kann, wenn man nur eine Flüssigkeit abmifst, oder durch je einen halben Tropfen, wenn man beide Flüssigkeiten abgemessen hat.

Es ist deswegen klar, dafs man den in der oben beschriebenen Weise ermittelten Titer einer Rhodanammonlösung direkt ohne merklichen Fehler verwenden kann, wenn es sich um die quantitative Bestimmung einer unbekannten Silbermenge nach Volhard's Methode handelt.

Um jeden Zweifel darüber zu beseitigen, ob das bei 115° getrocknete Silbersulfocyanid auch vollkommen frei von Wasser ist, wurde eine Anzahl von elektrolytischen Silberbestimmungen ausgeführt an den vorher gewogenen Niederschlägen, die bei den in Tabelle III zusammengestellten Versuchen erhalten waren. Die Ausführung der Bestimmungen geschah in der folgenden Weise.

Der perforierte Platintiegel mit dem Silbersulfocyanid und dem Asbest wurde an einem dicken Platindraht aufgehängt und diente so als Anode. Als Kathode wurde eine tiefe Platinschale von ungefähr 200 ccm Inhalt verwendet. Der Elektrolyt bestand aus einer ammoniakalischen Lösung von Kaliumcyanid; es ergaben sich hierbei die besten Resultate, wenn 2 g Kaliumcyanid in 15 ccm konz. Ammoniak und 15 ccm Wasser gelöst wurden. Der Tiegel, der die Anode bildete, wurde mit der unverdünnten Lösung gefüllt, und der Rest dieser letzteren wurde in die Schale gespült und hier mit Wasser auf das gewünschte Volumen verdünnt.

In diesem Elektrolyten löst sich das Rhodansilber langsam auf; es diffundiert dann durch den Asbest in den Raum zwischen den Elektroden und wird in der gewöhnlichen Weise im metallischen Zustande abgeschieden. Diese Diffusion wird jedoch nur in geringem Mafse — wenn überhaupt — durch den Strom unterstützt und es liegt daher die Gefahr nahe, dafs Spuren des Silbers im Tiegel zurückbleiben. Die benutzte Stromstärke betrug etwa 0.0012 Amp. pro Quatratcentimeter der Kathodenfläche und die Dauer der Elektrolyse war etwa 12 Stunden. Nach dem Wägen wurde das ausgeschiedene Silber in Salpetersäure gelöst, mit Salzsäure wieder ausgefällt und nochmals gewogen; hierdurch erhielt man eine Kontrolle der Resultate.

Sieben von den zehn Bestimmungen der Tabelle III wurden in der angegebenen Weise weitergeführt; die erhaltenen Werte fielen aber wegen der Unvollkommenheit der Methode alle etwas zu niedrig aus und zwar zeigte der schlechteste Wert ein Minus von 0.0025 g, was einem Fehler von weniger als 0.9 Proz. entspricht. Die beiden weiter unten angeführten Resultate der besten Bestimmungen sind aber hinreichend, um über den fraglichen Punkt — nämlich ob das bei 115° getrocknete Silberrhodanid die theoretische Zusammensetzung hat und kein Wasser enthält — zu entscheiden. Die Nummern der Versuche sind dieselben, unter denen die entsprechenden Versuche in der Tabelle III aufgeführt sind.

Nummer	AgSCN angew. g	Silbermenge, die d. angew. AgSCN entspricht g	Ag elektrolytisch gefunden g	Fehler g	Gefundenes AgCl g	Die dem AgCl entsprechende Silbermenge g	Fehler g
4	0.4375	0.2844	0.2839	−0.0005	0.3765	0.2834	−0.0010
10	0.4369	0.2840	0.2838	−0.0002	0.3761	0.2831	−0.0009

Aus diesen Resultaten ergiebt sich klar, dafs die Bestimmung von Sulfocyaniden durch Fällung mit Silber und direkte Wägung des Niederschlages durchaus anwendbar ist. Die Methode ist sehr einfach und die Resultate sind — wie gezeigt wurde — genau.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Professor F. A. Gooch für viele wertvolle Ratschläge, die er mir im Laufe dieser Untersuchung erteilt hat, meinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1900.

Über Doppelverbindungen des vierwertigen Titans.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und OTTO SCHÜTTE.

Der Darstellung wohlcharakterisierter Doppelverbindungen des vierwertigen Titans setzt die Eigenschaft des Elementes, in wässeriger Lösung seine Verbindungen hydrolytisch zu spalten, grofse Schwierigkeiten entgegen. Die hierbei entstehenden verschiedenen Modifikationen der Titansäure sind fast ebenso schwer der Einwirkung der Reagentien zugänglich, wie die entsprechenden Arten der Kieselsäure.

Frühere Bearbeiter dieses Gegenstandes suchten diese Schwierigkeit zu umgehen, indem sie entweder unter Anwendung ganz konzentrierter Säuren[1] arbeiteten oder schmelzende Salze auf Titansäure reagieren liefsen.[2] Nach beiden Methoden ist es schwer, ganz reine Reaktionsprodukte zu erhalten, und dann sind diese Arbeitsweisen auch naturgemäfs nicht zur Gewinnung aller möglichen Doppelverbindungen geeignet.

Das Studium der Dissoziationsvorgänge und vor allem auch der hydrolytischen Spaltungen hat die Folge gehabt, dafs man in neuerer Zeit mehr als früher versuchte, auch zur Synthese anorganischer Körper in anderen Lösungsmitteln als Wasser zu arbeiten und diese Versuche haben in vielen Fällen zum gewünschten Erfolge geführt. Die Neigung der Titandoppelverbindungen, hydrolysiert zu werden, schien geradezu auf die Anwendung solcher Darstellungsmethoden in diesem Falle hinzuweisen.

---

[1] Darstellung von Titansulfaten, Titannitrat, Titanphosphat (MERZ, *Journ. prakt. Chem.* **99**, 162).

[2] Darstellung von Titankaliumsulfat (WÖHLER, *Pogg. Ann.* **71**, 423; WARREN, Ebendaselbst **102**, 449); Titandoppelphosphate (OUVRARD, *Compt. rend.* **111**, 177).

1. Titanchloridchlorwasserstoffsäure.

Über die mögliche Existenz einer der Platinchloridchlorwasserstoffsäure entsprechenden Titanverbindung liegt bisher nur eine Beobachtung vor. v. D. PFORDTEN[1] macht in seinen „Untersuchungen über das Titan“ die folgenden Bemerkungen. „Giefst man Titanchlorid in konzentrierte rauchende Salzsäure, so bildet sich eine gelbe Verbindung unter so starker Wärmeentwickelung, dafs Chlorwasserstoffsäure stromweise entweicht. Beim Umschütteln löst sich dieselbe in überschüssiger Salzsäure zu einer völlig klaren hellgelben Flüssigkeit auf, die an der Luft nicht raucht und mit Wasser beliebig ohne Titansäureabscheidung verdünnt werden kann.“ Später zeigte er dann,[2] dafs die sich zuerst ausscheidende feste Verbindung ein Titansäurechlorid ist, deren er drei der Zusammensetzung $TiCl_3OH$, $TiCl_2(OH)_2$ und $TiCl(OH)_3$ isoliert hat.

In neuester Zeit nach Vollendung der im folgenden beschriebenen Versuche[3] machte W. v. KOWALEVSKY[4] die Existenz einer Titanchloridchlorwasserstoffsäure durch Bestimmung der Leitfähigkeit von Lösungen von Titantetrachlorid in Salzsäure sehr wahrscheinlich.

Trägt man frisch destilliertes wasserklares Titantetrachlorid in rauchende Salzsäure, spez. Gewicht 1.19, unter starker äufserer Eiskühlung ein, so verläuft die Reaktion ganz den Beobachtungen v. D. PFORDTENS entsprechend. Die tiefgelb gefärbte Lösung, die man bei Anwendung eines Überschusses der Salzsäure erthält, mufste die gesuchte Säure enthalten, doch gelang es nicht, dieselbe in festem Zustande zu isolieren. Die Lösung wird bei Verdünnung mit kaltem Wasser zunächst nicht zersetzt, setzt dann aber nach kurzer Zeit gelatinöse Titansäure ab.

Ähnliche, wenn auch wesentlich verdünntere, gelbgefärbte Lösungen erhält man bei der Einwirkung konzentrierter und rauchender Salzsäure auf chemisch reines Titansäurehydrat; dieselben sind, ebenso wie die obige Auflösung des Tetachlorids, in Salzsäure durchaus beständig, lassen sich unzersetzt sieden und setzen beim Verdünnen in der Kälte erst nach einiger Zeit gelatinöse Titansäure ab.

---

[1] *Lieb. Ann.* 237, 206.

[2] KÖNIG und v. D. PFORDTEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1708.

[3] Dieselben sind zum Teil schon veröffentlicht in der Inaugural-Dissertation von OTTO SCHÜTTE „Über die Verbindungen der Titansäure“. Berlin 1899.

[4] *Z. anorg. Chem.* 25, 189.

Eine wesentlich stürmischere Reaktion beobachtet man, wenn man frisch mit gasförmiger Salzsäure abgesättigten absoluten Alkohol oder unter Eiskühlung abgesättigten Äthyläther auf lufttrockenes Titansäurehydrat einwirken läfst. Besonders in letzterem Falle verläuft die Reaktion unter Entwickelung gasförmiger Salzsäure und unter starker Erwärmung so stürmisch, dafs sehr langsamer Zusatz der Salzsäure unter stetigem Umschütteln und starker Kühlung geboten ist. Nach dem Aufhören der ersten intensiven Reaktion wurden die Gemische 2—3 Stunden lang am Rückflufskühler gekocht und alsdann die Lösungen von einem verbleibenden Rückstande abfiltriert. Die erhaltenen tiefgrüngelben Lösungen waren aufserordentlich titanhaltig; sie wurden bei vermindertem Drucke (ungefähr 100 mm) bis zur öligen Konsistenz eingeengt und es verblieben schliefslich tiefgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeiten. Dieselben enthielten die gesuchte Säure und wurden zur Darstellung ihrer Salze verwendet; jedoch gelang es auch hier nicht, die Titanchloridchlorwasserstoffsäure rein zu isolieren.

Wurden die öligen Produkte, die hartnäckig nicht unwesentliche Mengen Alkohol bezw. Äther und Salzsäure zurückhielten, bei vermindertem Drucke weiter fraktioniert, so trat regelmäfsig, ohne dafs Titantetrachlorid oder sonst eine Titanverbindung überdestillierte, bei ungefähr 130—140° (100 mm Druck) unter starker Salzsäure- und Chloräthylentwickelung und Abscheidung weifser Titanoxychloride vollständige Zersetzung ein.

Der **Rückstand**, der bei der Einwirkung ätherischer Salzsäure auf Titansäurehydrat verblieb, eine gelblichweifse, sehr undeutlich mikrokrystallinische Masse, war fast vollständig in kaltem Wasser löslich, und schied erst beim Kochen gelatinöse Titansäure ab. Er wurde mit wasserfreiem Äther gewaschen bis er keine überschüssige Salzsäure enthielt, und dann durch Ausbreiten auf porösen Thonplatten schnell getrocknet. Dabei gab die Verbindung, sobald sie fast lufttrocken war, grofse Mengen gasförmiger Salzsäure ab und zerflofs dann an der Luft. Es mufste deswegen auf eine genaue quantitative Analyse der Substanz verzichtet werden, und es wurde nur in einigen noch etwas ätherfeuchten Proben das Verhältnis von Titan zu Chlor ermittelt.

Die hierbei erhaltenen Werte stimmen sehr angenähert auf eine Verbindung des von v. d. Pfordten erhaltenen Titansäuretrichlorids mit Äthyläther und könnte dem Körper entweder die Formel

$$Ti \begin{matrix} Cl_3 \\ (C_2H_5)_2O \end{matrix} \quad \text{oder} \quad Ti \begin{matrix} Cl_3 \\ OH \end{matrix} + (C_2H_5)_2O$$

zuzusprechen sein.

Berechnet für $Ti \begin{matrix} Cl_3 \\ (C_2H_5)_2O \end{matrix}$	Berechnet für $Ti \begin{matrix} Cl_3 \\ OH \end{matrix} + (C_2H_5)_2O$	Gefunden: I.	II.
Ti = 21.05 %	19.56 %	20.87	20.65 %
Cl = 46.61 „	43.37 „	40.26	41.05 „

Koenig und v. d. Pfordten[1] erhielten dieselbe Verbindung bei Zusatz von ganz absolutem Äther zu ihrem Titansäuretrichlorid, konnten sie aber ihrer aufserordentlichen Zerfliefslichkeit halber nicht analysieren.

Ammoniumtitanchlorid.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde die Lösung von Titantetrachlorid in rauchender Salzsäure verwendet. Setzte man zu einer Lösung gewogener Titantetrachloridmengen etwas weniger, als die auf zwei Moleküle berechnete Menge krystallisiertes Chlorammonium, und schüttelte in verschlossener Flasche unter starker Kühlung häufig durch, so war nach Ablauf von ungefähr 12 Stunden das Chlorammonium verschwunden und eine tiefgelbe, deutlich krystallinische Substanz entstanden. Das erhaltene Salz wurde abgesaugt mit wasserfreiem Äther, in dem es unlöslich ist, gewaschen bis keine Salzsäure mehr nachweisbar war und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Es ist an feuchter Luft aufserordentlich unbeständig, giebt schnell Salzsäure ab und nimmt dabei sofort eine weifse Färbung an. Die Analysenwerte ergeben daher für den Chlorgehalt schwankende Werte, je nachdem nicht ganz salzsäurefreie Präparate oder schon etwas zersetzte untersucht wurden. Jedenfalls führen die erhaltenen Werte unzweifelhaft zu der Formel

$$(NH_4)_2TiCl_6 + 2H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:		
NH_4 = 10.81 %	10.79	10.91 %	
Ti = 14.42 „	14.65	14.76	14.77 %
Cl = 63.97 „	65.64	65.97	60.81 „

Versuche auf demselben Wege andere Alkalisalze der Titanchloridchlorwasserstoffsäure darzustellen, verliefen resultatlos, da

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 1711.

wohl die Löslichkeitsverhältnisse der Alkalichloride und die der hypothetischen Salze in Salzsäure ihre Bildung behinderten.

Pyridintitanchlorid.

Setzt man zu einer alkoholisch salzsauren Lösung von Titanchloridchlorwasserstoffsäure Pyridinchlorhydrat, so wird die Gelbfärbung der Lösung noch intensiver und es scheidet sich sofort das Pyridinsalz in tiefgelben kleinen Krystallen ab. Reichere Ausbeute erhält man, wenn man die gelbe Lösung unter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure übersättigt.

Das Salz giebt an der Luft schnell Salzsäure ab und zerfliefst dabei; im Wasser löst es sich in Kälte farblos, ein Zeichen, dafs es sich zersetzt und die komplexen gelbgefärbten Titanchloridchlorwasserstoffionen dabei zerfallen. Die wässerige Lösung setzt beim Stehen und schneller beim Erwärmen gallertartige Titansäure ab. Die Analyse des Salzes führte zu der Formel

$$(C_5H_5N)_2H_2TiCl_6.$$

Berechnet:	Gefunden:			
Ti = 11.40 %	11.27	11.23	11.42	11.64 %
Cl = 50.59 „	48.09	48.04	47.98	47.90 „
N = 6.65 „		6.71	6.37 %	
C = 28.51 „		28.72 %		
H = 2.85 „		3.01 „		

Auch hier veranlafste die leichte Abgabe von Chlorwasserstoff einen geringen Chlorverlust der analysierten Substanz.

Chinolintitanchlorid.

Diese Verbindung wurde ganz ebenso dargestellt wie das vorige Salz und als mikrokrystallinisches gelbes Krystallpulver erhalten. Sie ist etwas luftbeständiger wie die Pyridinverbindung.

$$(C_9H_7N)_2H_2TiCl_6.$$

Berechnet:	Gefunden:	
Ti = 9.21 %	8.79	8.93 %
Cl = 40.88 „	39.58	39.91 „
N = 5.38 „	5.20 %	

Anilintitanchlorid.

Das Anilinsalz dieser Verbindungsreihe, das ganz ebenso wie die obigen Salze gewonnen wurde, zeigte merkwürdigerweise eine

etwas abweichende Zusammensetzung. Der gelbe mikrokrystallinische Körper ist ziemlich luftbeständig.

$$(C_6H_5NH_2)_4H_4TiCl_8.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ti = 6.78 %	6.89 6.84 6.91 6.86 %
Cl = 39.89 „	38.23 38.26 39.01 %
N = 7.92 „	8.01 8.15 %

Die obigen Analysenwerte beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellung. Der Körper wurde stets in gleicher Zusammensetzung erhalten.

Zur Darstellung dieser Verbindung ist es unbedingt geboten, die gemischte alkoholische Lösung von Anilinchlorhydrat und Titanchloridchlorwasserstoffsäure mit gasförmiger Salzsäure zu übersättigen.

Unzweifelhaft wird es noch leicht gelingen, auf diesem Wege die Titanchloridverbindung zahlreicher anderer organischer Basen zu isolieren.

Titantetrachloridammoniak.

Additionsverbindungen des Titantetrachlorids mit Ammoniak haben Rose[1] sowie Persoz[2] beschrieben. Sie stellten beide die Verbindung auf gleichem Wege, durch Überleiten von Ammoniakgas über das Tetrachlorid, dar; doch widersprechen sich ihre Angaben, da Rose dem erhaltenen braunroten amorphen Produkte die Zusammensetzung $TiCl_4, 4NH_3$ zuspricht, während die Analysenwerte Persoz's für eine erhaltene hellgelbe Substanz auf die Formel $TiCl_4, 6NH_3$ stimmen.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ganz trockenes Ammoniakgas unter starker Eiskühlung in eine konzentrierte Lösung von Titantetrachlorid in ganz wasserfreiem Äther bis zur Sättigung eingeleitet, ohne Rücksicht darauf, ob die Lösung Krystalle der Verbindung $TiCl_4(C_2H_5)_2O$[3] enthielt.

Es schied sich ein amorphes dunkelgelb bis braunrot gefärbtes Pulver ab, das abgesaugt und mit wasserfreiem Äther gewaschen

[1] *Pogg. Ann.* **16**, 57.
[2] *Ann. chim. phys.* **44**, 321.
[3] Bertrand, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **13**, 1479.

wurde, bis der Ammoniakgeruch vollständig verschwunden war. Da die trockene Substanz an der Luft sofort unter Entfärbung Ammoniak abgab, so wurde auf quantitative Analyse verzichtet und in ätherfeuchten Proben nur Verhältnisbestimmungen der Bestandteile ausgeführt. Dieselben ergaben für die braunrote Substanz im Durchschnitt.

	Ti	Cl	NH_3
Prozente	= 10.75	30.09	22.94
Molekularquotienten	= 0.23	0.85	1.35
Atomverhältnis	= 1	3.7	5.9

Die Verbindung dürfte hiernach unzweifelhaft die von Persoz angegebene Zusammensetzung $TiCl_4, 6NH_3$ haben; sie ist aufserordentlich hygroskopisch und färbt sich beim Liegen an der Luft unausgesetzt heller unter Abgabe von Ammoniak.

Die Substanz wurde auf porösem Thon ausgebreitet im Exiccator über Chlorcalcium liegen gelassen, bis sie eine fast weifse Färbung annahm. Die Analyse eines solchen Produktes, das fünf Tage gelegen hatte, ergab die Formel

$$TiCl_4, 4NH_3.$$

Berechnet:	Gefunden:
Ti = 18.60 %	19.65 %
Cl = 55.04 „	56.01 „
NH_3 = 26.36 „	24.12 „

Auch dieser Körper, der in der Zusammensetzung den Angaben Rose's entspricht, ist leicht zersetzlich und zerfliefst unter Abgabe von Ammoniak; hierdurch sind die schlecht stimmenden Werte der obigen Analyse leicht erklärlich.

Durch trockene Destillation dieser Verbindung will Rose Titanammoniumchloride wechselnder Zusammensetzung $3NH_4ClTiCl_4$ und $6NH_4Cl, TiCl_4$ erhalten haben. Es erübrigt wohl, darauf hinzuweisen, dafs diese weifsen sublimierbaren Produkte — wahrscheinlich Gemische — zu dem oben beschriebenen zersetzlichen Ammoniumsalze der Titanchloridchlorwasserstoffsäure in keiner Beziehung stehen können.

Titantetrachloridpyridin.

Bei Zusatz einer ätherischen Lösung von Pyridin zu einer ebensolchen Lösung von Titantetrachlorid fällt sofort ein amorpher

brauner Körper aus. Derselbe wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und, da er sich beim Trocknen unter Abgabe von Pyridin schnell zersetzte, noch ätherfeucht analysiert.

Die Analyse ergab, wenn auch naturgemäfs sämtliche Werte zu niedrig ausfielen, doch unzweifelhaft, dafs eine der Ammoniakverbindung $TiCl_4, 6NH_3$ analoge Pyridinverbindung vorliegt.

$$TiCl_4, 6C_5H_5N.$$

Berechnet:	Gefunden:	Atomquotienten:
Ti = 7.69 %	6.58 %	0.14
Cl = 22.76 „	18.25 „	0.51
N = 13.46 „	11.30 „	0.81

II. Titanbromidbromwasserstoffsäure.

Verbindungen des Titantetrabromids sind bisher noch nicht erhalten worden. Nur FRIEDEL und GUERIN[1] haben einige Titanchlorobromide aus Titantrichlorid und Titandichlorid und Brom dargestellt, deren Einheitlichkeit und Zusammensetzung jedoch zweifelhaft erscheint.

Mehrfach destilliertes Titantetrabromid, eine rotgelbe Krystallmasse, löst sich in absolutem Alkohol und trockenem Äther mit bernsteingelber Farbe. Trägt man die Verbindung jedoch in konzentrierte oder rauchende Bromwasserstoffsäure ein oder sättigt man die alkoholische oder ätherische Lösung mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure, so erhält man tief blutrot gefärbte Flüssigkeiten. Diese Erscheinungen, die den Färbungen des Titantetrachlorids vollständig parallel gehen — dieses löst sich in Alkohol oder Äther farblos und nimmt erst in salzsauren Lösungen die Gelbfärbung der komplexen Titanchloridchlorwasserstoffions an —, sprechen dafür, dafs diese salzsauren Lösungen unbedingt eine Titanbromidbromwasserstoffsäure enthalten.

Die Darstellung dieser Lösungen wurde ganz ebenso ausgeführt, wie die entsprechenden Versuche bei der Chlorwasserstoffsäure, und sie verliefen in ganz gleicher Weise. Nur die Reaktion frisch bereiteter ätherischer Bromwasserstoffsäure[2] auf Titansäurehydrat ver-

---

[1] *Ann. chim. phys.* [5] 8, 24.

[2] Zur Darstellung der gasförmigen Bromwasserstoffsäure, die in grofsen Mengen gebraucht wurde, fand ein von RECOURA (*Compt. rend.* **110**, 784) angegebenes Verfahren Anwendung. Dasselbe scheint wohl infolge einer durchaus unbegründeten Kritik durch FILETI und CROSA (*Gazz. chim.* **21**, 64)

lief noch wesentlich stürmischer. Auch hier liefs die ätherische Lösung einen mikrokrystallinischen wasserlöslichen gelbweifsen Rückstand, der aber, noch zersetzlicher als die entsprechende Chlorverbindung, sich der quantitativen Untersuchung entzog. Immerhin dürfte es mehr als wahrscheinlich sein, dafs in ihm ein Titansäuretribromid $Ti^{(OH)}_{Br_3}$ oder eine Äthylätherverbindung desselben vorliegt.

Die ätherische tiefrote Lösung setzte beim Stehen in verschlossenen Gefäfsen einen weifsen, in festen krystallinischen Krusten sich ausscheidenden Körper ab. Auch dieser gab analytisch noch keine zuverlässigen Werte; an die Luft gebracht zersetzte er sich sofort und zerflofs, bevor er in den Exsiccator gebracht werden konnte. Vorläufige Verhältnisbestimmungen lassen ihn als ein Titansäuremonobromid $Ti^{(OH)_3}_{Br}$ erscheinen. Die Verbindung soll noch eingehender untersucht werden.

Die alkoholische Lösung schied beim Einengen im Vakuum ein weifses, krystallinisches Pulver, das abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen im Gegensatz zu den obigen Verbindungen sehr luftbeständig war. Die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz ist unzersetzt in kaltem Wasser löslich; beim Kochen scheidet sich gelatinöse Titansäure aus. Die quantitative Analyse ergab mit Sicherheit, dafs eine Verbindung des obigen Titansäure-

---

eine nicht genügende Beachtung gefunden zu haben; verdient aber unbedingten Vorzug vor der allgemein angewendeten Darstellungsmethode aus Phosphor und Brom. Aus einem Kipp'schen Apparate wird Schwefelwasserstoff in eine ungefähr 40 cm hohe schmale Waschflasche geleitet in der unter einer Schicht von ca. 50 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure sich Brom befindet. Die dabei eintretende Reaktion verläuft sehr wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$2H_2S + 3Br_2 = S_2Br_2 + 4HBr.$$

Das entwickelte Gas entweicht aus der Waschflasche durch eine senkrecht auf diese aufgesetzte zur Luftkühlung dienende Glasrohrspirale, streicht dann durch eine mit rauchender Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor und schliefslich eine mit absolutem Alkohol beschickte Waschflasche. Das erhaltene Bromwasserstoffgas ist vollständig rein und frei von Schwefel. Der Gasstrom läfst sich ganz nach Wunsch regeln und bedarf von Anfang an keiner Beaufsichtigung. Das entstandene Schwefelbromür setzt sich als tiefrotes Öl in der Entwickelungsflasche ab; ist das angewendete Brom aufgebraucht, so entfärbt sich die übergeschichtete rotgefärbte Bromwasserstoffsäure. Man trennt dann das Schwefelbromür im Scheidetrichter von ihr und wendet sie bei der Neubeschickung der Entwickelungsflasche vorteilhaft wieder an.

monobromids $Ti\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_3}{Br}$ vorliegt; ob sie alkoholhaltig oder wasserhaltig ist, möge vorläufig, bis gröfsere Mengen der Untersuchung zugänglich sind, dahingestellt bleiben. Die bisherigen Resultate stimmen auf die Formel

$$Ti\genfrac{}{}{0pt}{}{(OH)_3}{Br} + 1^1/_2 H_2O\,.$$

Berechnet:	Gefunden:	
Ti = 23.30 %	23.22 %	
Br = 38.83 „	39.33	39.12 %

Ammoniumtitanbromid.

Wurde die tiefrote Lösung von Titantetrabromid in rauchender Bromwasserstoffsäure mit festem Ammoniumbromid versetzt und unter Eiskühlung andauernd geschüttelt, so hatte sich nach zwölf Stunden ein schwarzroter homogener Krystallbrei abgeschieden. Derselbe wurde abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen, war aber der quantitativen Analyse nicht zugänglich, da er schon beim Waschen mit bromwasserstofffreien Flüssigkeiten und vollends in trockenem Zustande unter Zersetzung Bromwasserstoffsäure abgab. Immerhin kann dieses Salz mit Sicherheit als das Ammoniumtitanbromid $(NH_4)_2TiBr_6 + 2H_2O$ angesprochen werden.

Pyridintitanbromid.

In die tiefrote Lösung von Titansäure in alkoholischer Bromwasserstoffsäure wurde Pyridinbromhydrat eingetragen und dann unter starker Eiskühlung mit gasförmigem Bromwasserstoff übersättigt. Nach zwölfstündigem Stehen in verschlossener Flasche hatten sich tief schwarzrote metallglänzende Krystalle abgeschieden, die mit Äther gewaschen und getrocknet, wesentlich beständiger waren als das oben beschriebene Ammoniumsalz. Immerhin gab auch diese Verbindung schnell Bromwasserstoffsäure ab und zersetzte sich selbst in verschlossener Präparatenflasche unter allmählicher Hellfärbung. Die Analyse ergab die Formel:

$$(C_5H_5N)_2H_2TiBr_6\,.$$

Berechnet:	Gefunden:	
Ti = 6.98 %	6.61	6.73 %
Br = 69.77 „	69.51	69.71 „

Wie dieses Pyridinsalz der Titanbromidbromwasserstoffsäure dürften noch die Verbindungen anderer organischer Basen zu erhalten sein; doch wurde auf ihre Darstellung vorläufig verzichtet.

Pyridintitanoxybromid.

Wurde eine alkoholische hellgelbe Lösung von Titantetrabromid ohne Zusatz von Bromwasserstoff mit Pyridinbromhydrat versetzt, so schieden sich beim Stehen im Exsiccator nach mehreren Tagen gelbe Nadeln aus. Die Analyse der in Wasser leicht löslichen Verbindung ergab Werte, die auf die folgende Formel stimmten:

$$3(C_5H_5NHBr)TiOBr_2.$$

Berechnet:	Gefunden:	
Ti = 6.82 %	6.86	7.12 %
Br = 56.82 „	56.75	56.34 „
N = 5.97 „	5.96 %	

Durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Titantetrabromid erhält man einen tiefbraunen amorphen Körper, der wahrscheinlich dem Titantetrachloridammoniak analog ein Titantetrabromid $TiBr_4$, $6NH_3$ ist. Eine Analyse der aufserordentlich zersetzlichen Substanz liefs sich nicht ermöglichen.

Rauchende wässerige Jodwasserstoffsäure löst Titansäurehydrat in grofsen Mengen auf. Die tief dunkelrot, fast schwarz gefärbte Lösung enthält jedenfalls eine Titanjodidjodwasserstoffsäure; bisher ist es aber noch nicht gelungen, Salze dieser Säure, die sicherlich noch unbeständiger sind als die entsprechenden Bromverbindungen, zu isolieren.

III. Titanrhodanid.

Durch Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Bleirhodanid erhielt Miquel[1] ein in langen Nadeln krystallisierendes Siliciumrhodanid $Si(CNS)_4$. Der entsprechende Versuch wurde nach zahlreichen Vorproben hier derartig ausgeführt, dafs eine ätherisch salzsaure Lösung von Titantetrachlorid in der Kälte mit Bleirhodanid anhaltend geschüttelt wurde. Die erhaltene ätherische Lösung,

[1] *Ann. chim. phys.* [5] 11, 345.

Die hohen Zahlenwerte für Kalium und Schwefelsäure sind offenbar auf geringe Beimengungen von Kaliumsulfat zurückzuführen.

Eine Wiederholung des WARREN'schen Versuches zur Darstellung eines Kaliumtitansulfates der Zusammensetzung $K_2Ti(SO_4)_3$ vermittelst der Schmelzmethode bestätigte dessen Resultat. Titansäure wird von schmelzendem Kaliumbisulfat ziemlich reichlich aufgenommen. Übergiefst man die Schmelze mit konzentrierter Schwefelsäure und verdampft den gröfsten Teil derselben bei möglichst niedriger Temperatur, so hinterbleiben beim Lösen der Schmelze in kaltem Wasser kleine glänzende Krystalle von der durch WARREN festgestellten Zusammensetzung.

Dagegen verliefen sämtliche Versuche, die den obigen Kaliumverbindungen analogen Natriumsalze zu erhalten, ergebnislos.

Ein Ammoniumtitansulfat wurde durch Zusatz konzentrierter Ammoniumsulfatlösung zu einer Lösung von Titansäure in konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Auch dieses Salz, wie die Kaliumverbindung weifse verfilzte Nadeln, liefs sich trotz leichter Löslichkeit in kaltem Wasser nicht unzersetzt umkrystallisieren.

Die Zusammensetzung entspricht abweichend von der des Kaliumsalzes der Formel:

$$(NH_4)_2SO_4,\ TiOSO_4,\ H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:	
$(NH_4)_2O$	= 16.77 %	16.77	16.51 %
TiO_2	= 25.81 „	24.65	24.72 „
SO_3	= 51.61 „	51.77	51.50 „
H_2O	= 5.81 „	—	

V. Titanoxalat und Alkalititanoxalate.

Frisch gefälltes gallertartiges Titansäurehydrat löst sich in Oxalsäure und ihren sauren Salzen sehr leicht auf. Aus solchen Lösungen erhielt PÉCHARD[1] ein Kaliumtitanoxalat $TiO{=}(COO-COOK)_2 + 2H_2O$ und durch Umsetzung der wässerigen Lösung dieses Salzes mit äquivalenten Mengen Baryumchlorid das entsprechende krystallinische Baryumsalz.

Zur Kontrolle dieser Angaben wurde zunächst die Darstellung der Alkalititanoxalate unternommen: Aus einer konzentrierten, in der Siedehitze mit frisch gefällter Titansäure abgesättigten Lösung

[1] *Compt. rend.* **116**, 1513—1516.

von Kaliumbioxalat krystallisieren nach dem Eindampfen weifse Nadeln aus, die, erst nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Wasser analysenrein erhalten werden. Das Salz ist in Wasser unzersetzt löslich und entspricht in seiner Zusammensetzung der von PÉCHARD festgestellten Formel:

$$TiO{=}(COO{-}COOK)_2,\ 2H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:		
K_2O	= 26.55 %		26.24	26.34 %
TiO_2	= 22.50 „	22.55	22.64	22.47 %
C_2O_3	= 40.68 „		40.59	40.53 %
H_2O	= 10.67 „		—	

Versuche zur Darstellung des entsprechenden krystallisierten Natriumsalzes verliefen resultatlos. Eine gesättigte Lösung von Natriumbioxalat nahm in der Siedehitze eine grofse Menge gefällter Titansäure auf. Bei der Konzentration schieden sich zunächst geringe Mengen Titansäure und Natriumoxalat ab, schliefslich erstarrte die Lösung zu einer syrupösen Masse, ohne dafs irgend welche Krystallausscheidung stattfand.

Eine konzentrierte Lösung von Ammoniumbioxalat nahm auf dem Wasserbade grofse Mengen gefällter Titansäure auf. Beim Erkalten schieden sich aus dieser Lösung zuerst geringere Mengen von Titansäurehydrat und Ammoniumbioxalat aus, dann krystallisierte nach längerem Stehen über Schwefelsäure in grofsen monoklinen durchsichtigen Kristallen ein Ammoniumtitanoxalat aus. Dasselbe entsprach der Formel:

$$TiO = (COO{-}COONH_4)_2,\ H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:		
$(NH_4)_2O$	= 17.69 %		17.71	17.60 %
TiO_2	= 27.21 „		27.15	26.98 „
C_2O_3	= 48.98 „	48.59	48.71	48.84 %
H_2O	= 6.12 „		—	

Aus der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes wird durch äquivalente Mengen von Baryumchlorid ein krystallinischer Niederschlag gefällt. Derselbe ist schwer in Wasser löslich und scheint, PÉCHARD's Angaben entsprechend, ein Baryumtitanoxalat zu sein:

$$TiO = (COO{-}COO)_2Ba,\ 2H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:	
BaO	= 37.05 %	36.88	36.74 %
TiO_2	= 19.37 „	19.49	19.35 „
C_2O_3	= 34.86 „	34.79	34.75 „
H_2O	= 8.72 „	—	

Wird bei der Fällung dieses Salzes statt äquivalenter Mengen ein Überschufs von Baryumchlorid angewendet, so tritt Zersetzung ein und man erhält einen im wesentlichen aus Baryumoxalat bestehenden Niederschlag.[1]

Bei der Absättigung einer konzentrierten wässerigen Oxalsäure mit Titansäurehydrat erhält man eine grünlichgelbe Lösung, die bei der Konzentration zu einer syrupösen Masse eindunstet. Wie die Analyse ergab, enthielt dieselbe Titansäure und Oxalsäure im ungefähren Verhältnis von 1 : 1, es lag also das normale Titanoxalat $TiO.C_2O_4$ vor, das indes auf keine Weise krystallisiert zu erhalten war.

Wird eine alkoholische Lösung von Oxalsäure mit käuflicher Titansäure etwa 1 bis 2 Stunden lang am Rückflufskühler erhitzt, so trübt sich die filtrierte Lösung auf Zusatz von Äther; nach einigem Stehen scheidet sich ein weifser mikrokrystallinischer Niederschlag aus. Der lufttrockene Körper enthält Krystallalkohol, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich und entspricht der Zusammensetzung:

$$TiO = C_2O_4, C_2H_5OH.$$

Berechnet:		Gefunden:	
TiO_2	= 40.41 %	40.87	40.62 %
C_2O_3	= 36.36 „	36.48	36.39 „
C_2H_5OH	= 22.23 „	—	

Versetzt man eine Lösung von Titansäurehydrat in Chlorwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.12) mit einer konzentrierten wässerigen Oxalsäurelösung, so scheidet sich auf Zusatz von Alkohol ein weifser amorpher Niederschlag aus, der abgesaugt mit verdünntem Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Das Filtrat ist frei von Titansäure; der weifse Körper ist unlöslich in Wasser und schwerlöslich in verdünnten Säuren. Die Analysen führten zu der Formel:

$$\begin{matrix} COO-TiO \\ | \\ COO-TiO \end{matrix} \!\!\!> O + 12H_2O.$$

Berechnet:		Gefunden:	
TiO_2	= 35.71 %	35.64	35.70 %
C_2O_3	= 16.07 „	17.04	16.98 „
H_2O	= 48.22 „	—	

[1] Vergl. A. Rosenheim, *Z. anorg. Chem.* 21, 1.

Diese Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung vollständig einem von Berg beschriebenen[1] krystallisierten Salze der Apfelsäure $\underset{\llcorner\text{————O————}\lrcorner}{\text{TiOCOO—CH}_2\text{—CHOH—COOTiO}} + 6H_2O$, das ebenfalls durch Fällung einer salzsauren Titansäurelösung mit Apfelsäure erhalten wird. Auch diese Verbindung wurde dargestellt und die Angaben Berg's konnten vollständig bestätigt werden.

VI. Titantartrat und Alkalititantartrat.

Konzentrierte wässerige Lösungen von sauren weinsauren Alkalien nehmen in der Hitze eine außerordentlich große Menge gefällten Titansäurehydrats auf. Die auf solche Weise erhaltenen grünlichen Lösungen ließen sich durch Eindampfen konzentrieren, ohne daß irgend welche Krystallausscheidung stattfand. Nach längerem Stehen im Exsiccator erstarrten sie dann gänzlich zu gallertartigen Massen, die sich leicht in Wasser lösten, aber bei erneuter Konzentration in der gleichen Form sich wieder abschieden. Dieselben wurden auf porösem Thon abgepreßt und dann im Luftbade bei 80—90° getrocknet. Die erhaltenen feinen weißen Pulver waren leicht in Wasser löslich und ergaben insgesamt Analysenresultate, die auf die folgende allgemeine Formel stimmten:

$$2R_2O, 2TiO_2, 3C_4H_4O_5, xH_2O.$$

1. Kaliumsalz: $2K_2C_4H_4O_6 + \begin{matrix}\text{COO—TiO}\\ |\\ (\text{CHOH})_2\\ |\\ \text{COO—TiO}\end{matrix}\Big\rangle O + 6H_2O.$

Berechnet:	Gefunden:	
K_2O = 22.06 %	19.45	19.26 %
TiO_2 = 18.78 „	18.36	18.15 „
C = 16.90 „	17.75	17.92 „

2. Natriumsalz: $2Na_2C_4H_4O_6 + \begin{matrix}\text{COO—TiO}\\ |\\ (\text{CHOH})_2\\ |\\ \text{COO—TiO}\end{matrix}\Big\rangle O + 10H_2O.$

---

[1] *Zeitschr. anorg. Chem.* 15, 328.

Berechnet:	Gefunden:	
Na_2O = 14.42 %	13.84	13.51 %
TiO_2 = 18.60 „	18.73	18.46 „
C = 16 75 „	17.00	17.14 „

3. Ammoniumsalz: $2(NH_4)_2C_4H_4O_6 + \left.\begin{matrix}COO-TiO \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ COO-TiO\end{matrix}\right\rangle O + 10H_2O$.

Berechnet:	Gefunden:	
$(NH_4)_2O$ = 12.38 %	11.50	11.56 %
TiO_2 = 19.05 „	19.75	19.99 „
C = 17.14 „	17.29	17.53 „

Nach diesen Analysen wären die Verbindungen als Doppelsalze neutraler Alkalitartrate mit einem, dem oben angeführten Oxalat und Malat entsprechenden, Dititansäuretartrat aufzufassen. Sie lösen sich leicht in Wasser und in Säuren, die Lösungen sind auch beim Kochen beständig. Kalilauge und Ammoniak fällen daraus gallertartige Titansäure, ersteres sofort, letzteres erst beim Erhitzen. Alkalisalze führen schon in der Kälte eine Zersetzung der Lösung unter Abscheidung eines flockigen Niederschlages herbei. Ein Versuch, durch Hinzufügen berechneter Mengen von saurem Alkalitartrat zu den Lösungen obiger Salze krystallisierende Körper zu erhalten, mifslang. Bei zunehmender Konzentration schied sich stets das zugefügte saure Tartrat wieder ab.[1]

Wurde eine konzentrierte wässerige Lösung von Weinsäure auf dem Wasserbade mit Titansäurehydrat gesättigt, so resultierte eine

[1] In neuerer Zeit, nach Vollendung der obigen Versuche, wollen Henderson, Orr und Whitehead (*Journ. chem. soc.* 75, 542) durch Absättigung von Bitartraten mit Titansäurehydrat, in farblosen Prismen krystallisierende Verbindungen der Zusammensetzung $TiO(C_4O_6M)_2.xH_2O$ erhalten haben. Daraufhin wurden die Versuche mehrfach wiederholt und stets mit dem oben angeführten Ergebnis: Krystallisierte Körper wurden niemals erhalten. Nach früheren Erfahrungen von mir sind zahlreiche Angaben der umfangreichen Arbeiten von Henderson über „Die Einwirkung saurer Oxyde auf Salze von Oxysäuren“, die meist durch sehr wenige analytische Belege gestützt sind, einer Kritik sehr bedürftig, und auch im vorliegenden Falle glaube ich mit Bestimmtheit behaupten zu können, dafs keine Alkalititantartrate, sondern nur mit Titansäure verunreinigte Bitartrate der Untersuchung der angegebenen Autoren vorgelegen haben können. A. R.

grünliche Lösung, die nach der Konzentration zu einer syrupösen, nicht krystallisierenden Masse erstarrte. Durch Trocknen auf porösem Thon wurde hieraus ein weifses, wasserlösliches Pulver erhalten, dessen Analyse zu der Formel führte:

$$Ti(C_4H_6O_2)_2, 4H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:	
TiO_2 = 19.23 %	19.43	19.12 %
C = 23.08 „	22.67	22.85 „

Die Lösungen dieser Verbindung zeigen eine aufserordentlich grofse spezifische Drehung. Für eine Konzentration von 1.5 g wasserfreier Substanz in 100 ccm Lösung wnrde gemessen $[\alpha_D]^{15°} = 140.8°$.

Eine salzsaure Lösung von Titansäure wurde mit Weinsäure versetzt und ein grofser Überschufs von Alkohol hineingefügt. Es scheidet sich sofort ein dicker, weifser Niederschlag von amorpher Beschaffenheit ab, der mit verdünntem Alkohol gewaschen und auf Thon getrocknet wurde. Die Verbindung ist als ein Bititansäuretartrat anzusprechen. Sie ist in Wasser unlöslich, dagegen in verdünnten Säuren sowie in Ammoniak leicht löslich:

$$\left.\begin{array}{l} COO-TiO \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ COO-TiO \end{array}\right\rangle O + 7H_2O.$$

Berechnet:	Gefunden:	
TiO_2 = 38.28 %	37.60	37.92 %
C = 11.49 „	11.85	11.72 „

Die Verbindung entspricht dem oben beschriebenen Oxalat und BERG's Malat.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N, 27. Dezember 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Dezember 1900.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Über die Zähigkeit von Gasen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, von Lord RAYLEIGH. (*Proc. Royal Soc. London* **67,** 137—139.)

Über die Elektrostriktion der Ionen in organischen Lösungsmitteln, von G. CARRARA und M. G. LEVI. (*Gazz. chim.* **30,** II, 197—217.)

Für die von KOHLRAUSCH und HALLWACHS sowie von J. TRAUBE beobachtete Abnahme des Molekularvolumens in Wasser gelöster Elektrolyte bei zunehmender Verdünnung ist von NERNST und DRUDE eine auf dem Boden der elektrolytischen Dissoziationstheorie stehende Erklärung gegeben worden. Die Verf. finden die Änderungen des Molekularvolumens von in organischen Mitteln gelösten Elektrolyten mit der Konzentration in Übereinstimmung mit den Forderungen der NERNST-DRUDE'schen Theorie. Da die Änderungen des Molekularvolumens um so gröfser sind, je stärker der Einflufs der Verdünnung auf den Dissoziationsgrad ist, zeigt sich die Erscheinung der Elektrostriktion in vielen Fällen, besonders bei starken Elektrolyten, in organischen Lösungsmitteln deutlicher, als in wässerigen Lösungen. *Schaum.*

Der Einflufs von Lösungsmitteln auf die Drehung optisch aktiver Verbindungen, von T. S. PATTERSON. (*Proc. chem. Soc.* **16,** 176—177.)

Zur Kenntnis der Zusammensetzung der Oberflächenschichten wässeriger Lösungen, von JAN V. ZAWIDZKI. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35,** 77—80).

Der physikalische Zustand von in gelatinösen Medien gebildeten, in Wasser unlöslichen Stoffen, von C. A. LOBRY DE BRUYN. (*Rec. trav. chim Pays-Bas* **19,** 236—249.)

Kryoskopische Untersuchungen, von PAUL CHROUSTSCHOFF. (*Compt. rend.* **131,** 883—886.)

Beziehungen zwischen thermodynamischen Fundamentalfunktionen, von J. E. TREVOR. (*Journ. phys. Chem.* **4,** 570—584.)

Gesetz der Moduln; Thermochemische Moduln, von A. PONSOT. (*Compt. rend.* **131,** 673—675.)

Salzbildung in alkoholischer Lösung, von S. TANATAR u. B. KLIMENKO. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 94—95.)

Die Beziehungen zwischen Lösungswärme und Löslichkeit bei Elektrolyten, von J. J. VAN LAAR. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 11—17.)

Über die allgemeinste Form der Gesetze der chemischen Kinetik homogener Systeme, von RUD. WEGSCHEIDER. (*Monatsh. f. Chem.* **21**, 693—706.)

Über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper, von L. BRUNER und ST. TOLLOCZKO. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 283—290.)

Die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen, von H. GOLDSCHMIDT. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 263—269.)

Eine neue Auffassung vom thermischen Druck und eine Theorie der Lösungen, von G. N. LEWIS. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 343—368.)

Unterscheidung von Gasübersättigungen chemischer und physikalischer Natur, von BERTHELOT. (*Compt. rend.* **131**, 637—646.)

Der Verf. nimmt an, dafs sich Lösungen, welche physikalisch mit Gas übersättigt waren, bei Aufhebung der Übersättigung stets abkühlen, während „chemisch übersättigte" Lösungen (z. B. Wasserstoffsuperoxyd für Sauertoff) sich hierbei erwärmen. Er kommt so zu dem Schlufs, dafs die Annahme v. BAEYER's falsch ist, bei der Einwirkung von Permanganat auf Wasserstoffsuperoxyd in der Kälte entwiche der Sauerstoff nur nicht, weil die Lösung für Sauerstoff übersättigt bleibe. *F. W. Küster.*

Über die Dampfdrucke binärer Flüssigkeitsgemische, von JAN v. ZAWIDZKI. (*Zeitschr. Phys. Chem.* **35**, 129—203.)

Dampfdruckbeziehungen in Gemischen zweier Flüssigkeiten, von A. ERNEST TAYLOR. (*Journ. Phys. Chem.* **4**, 675—689.)

Über den Dampfdruck von Lösungen von Salz in wässerigem Methylalkohol, von M. WREWSKI. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32**, 593—609. Nach *Chem. Centralbl.* **1901**, I, 82.)

Über feste Lösungen von Gemischen aus drei Stoffen, von G. BRUNI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* [5] **9**, II, 232—241.)

Über die Absorption von Wasserdämpfen durch chemische Verbindungen und die Verteilung des absorbierten Wassers zwischen zwei gleich- bezw. ungleichartigen Substanzen, von W. J. BUSKINOW. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32**, 551—593. Nach *Chem. Centralbl.* **1901**, I, 82.)

Über die Dielektrizitätskonstanten reiner Flüssigkeiten, von B. B. TURNER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 385—430.)

Quantitative Vorlesungsversuche über Elektrochemie, von W. LASH MILLER und FRANK B. KENRICK. (*Journ. Phys. Chem.* **4**, 599—618.)

Über das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkalijodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen, von FRIEDRICH KOHLRAUSCH. (*Sitzungsber. Kgl. pr. Akad. Wiss. Berlin* **44**, 1002—1008.)

Vorlesungsversuche über elektrolytische Dissoziation, Reaktionsgeschwindigkeit und chemisches Gleichgewicht, von A. A. NOYES und A. A. BLANCHARD. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 726—752.)

Die Verf. beschreiben eine grofse Zahl zum Teil neuer Versuche, die recht geeignet sind, als Vorlesungsversuche mit einfachen Mitteln die wichtigsten Thatsachen der allgemeinen Chemie zu demonstrieren; es ist zu wünschen, dafs noch recht viele derartige Versuche beschrieben werden, da hiervon auch die neuesten Handbücher über Vorlesungsversuche (z. B. ARENDT) wenig oder nichts bringen. *F. W. Küster.*

Die Diffusion von Ionen in der Luft, die durch radioaktive Stoffe, ultraviolettes Licht und Spitzenentladung erzeugt sind, von JOHN S. TOWNSEND. (*Proc. Royal Soc. London* **67**, 122—124.)

Zur Frage über den Dissoziationsgrad und das Dissoziationsgleichgewicht stark dissoziierter Elektrolyte, von HANS JAHN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 1—10.

Gegen die vom Verf. vor kurzem über den genannten Gegenstand veröffentlichte Arbeit sind einige Bedenken geäufsert worden. Um zu zeigen, dafs diese unbegründet sind, wird zunächst eine neue Ableitung der NERNST'schen Formel ohne Anwendung des osmotischen Druckes mitgeteilt, so dafs direkt aus elektromotorischen Kräften auf Ionenkonzentrationen geschlossen werden kann. Rechnungen, welche mit den Messungen vorgenommen werden, welche der Verf. an sechs verschiedenen Ketten ausgeführt hat, zeigen, dafs die Annahme, das Massenwirkungsgesetz habe hier Geltung, gerechtfertigt erscheint. Bei allen Lösungen, auch bei den verdünntesten, zeigt sich, dafs die Ionenbeweglichkeit gröfser wird, wenn die Konzentration zunimmt. *F. W. Küster.*

Elektromotorische Kraft und osmotischer Druck, von R. A. LEHFELD. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 257—282.)

Mit Hilfe von Konzentrationsketten sucht der Verf. darzuthun, dafs bei der Ausbildung der Potentiale nicht der osmotische Druck der Ionen, sondern der osmotische Gesamtdruck des Salzes ausschlaggebend ist. Er berechnet die Lösungsdrucke der Metalle sehr viel kleiner, als man sie sonst anzunehmen pflegt, z. B. für Zink 2.10^4 statt 10^{19} Atmosphären. *F. W. Küster.*

Über einen Versuch zur Demonstration des elektrolytischen Lösungsdruckes, von W. PALMAER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 287—290.)

Elektrolytischer Lösungsdruck. Antwort auf die Kritik des Herrn F. Krüger, von R. A. LEHFELD. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 369).

Erwiderung auf einige Bemerkungen des Herrn Lehfeld zum elektrolytischen Lösungsdruck, von F. KRÜGER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 18—22.)

Zur Thermodynamik der Chlorknallgaskette, von IWAN AKUNOFF. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 354—356.)

Aus dem Temperaturkoefizienten der Chlorknallgaskette und aus ihrer elektromotorischen Kraft berechnet sich die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs in guter Übereinstimmung mit den thermochemischen Messungen. *F. W. Küster.*

Über Elektrodenpotentiale, von N. T. M. Wilsmore. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 291—232.)

Der Verf. giebt die folgenden Elektrodenpotentiale an, die auf eine Wasserstoffelektrode von Atmosphärendruck bezogen sind. Die eingeklammerten Zahlen sind nicht gemessen, sondern aus Bildungswärmen berechnet:

K	(+3.20)	Fe	+0.340	Hg	−0.750
Na	(+2.82)	Tl	+0.322	Ag	−0.771
Ba	(+2.82)	Co	+0.232	Pd	< −0.789
Sr	(+2.77)	Ni	+0.228	Pt	< −0.863
Ca	(+2.56)	Sn	< +0.192	Au	< −1.079
Mg	(+2.54)	Pb	+0.148	Fl	(−1.96)
Mg	+1.491?	H	±0.0	Cl	−1.417
Al	+1.276?	Cu	−0.329	Br	−0.993
Mn	+1.075	As	< −0.293	J	−0.520
Zn	+0.770	Bi	< −0.391	O	−1.119
Cd	+0.420	Sb	< −0.466		

F. W. Küster.

Über die absoluten Potentiale der Metalle nebst Bemerkungen über Normalelektroden, von W. Ostwald. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 333—339.)

Der Verf. hält es für zweckmäfsiger, Potentiale nicht, wie es in vorstehend referierter Arbeit geschehen ist, auf die Wasserstoffelektrode zu beziehen, sondern auf die allgemein eingebürgerte Kalomelelektrode, die mit aufserordentlich konstanten Werten reproduzierbar ist, einen nur geringen Temperaturkoeffizienten und keinen in Betracht kommenden Druckkoeffizienten besitzt. Am zweckmäfsigsten benutzt man die $^1/_{10}$-norm. Kalomelelektrode und setzt deren Potential = — 0.616 Volt. *F. W. Küster.*

Das Potential des Silbers in Mischungen von Bromsilber mit Rhodansilber, von Alfred Thiel. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 305—307.)

Bromsilber und Rhodansilber bieten ein Beispiel unvollständiger Mischbarkeit. *F. W. Küster.*

Ergebnis der Elektrolyse geschmolzener Salze, von F. Marwell Lyte. (*Chem. News* **82**, 271—272.)

Über elektrische Wasserzersetzung im Grofsen, von O. Schmidt. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 295—300.)

Bemerkungen über die gasometrische Methode von Oettel, von André Brochet. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **23**, 724—726.)

Über Nebenreaktionen bei der Elektrolyse, von André Brochet. (*Bull. Soc. Chim. Paris* [3] **23**, 736—740.)

Über die Bestimmung der Stromverteilung auf Elektrodenflächen, von Konrad Norden. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 309—315.)

Zur Theorie der chemischen Katalyse, von Hans Euler. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3202—3206.)

Katalyse und chemische Energie, von Oscar Loew. (*Journ. Phys. Chem.* **4**, 657—659.)

Anorganische Chemie.

Ursprung des Wasserstoffs in der Atmosphäre, von Armand Gautier. (*Compt. rend.* **131**, 647—652.)

Vorlesungsversuche betreffend die Absorption von Wasserstoff und Stickstoff durch die seltenen Erden, von Camille Matignon. (*Chem. Ztg.* **24**, 1062.)

Direkte Verbindung des Wasserstoffs mit den Metallen der seltenen Erden, von Camille Matignon. (*Compt. rend.* **131**, 891—892.)

Die Verbrennung der Gase, von S. Tanatar. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 340—342.)

Der Verf. hat sehr merkwürdige Beobachtungen beim Verpuffen von Gemischen brennbarer Gase mit Sauerstoff gemacht. Die Explosion von Wasserstoffknallgas wird z. B. vollständig verhindert, wenn 11—12 % Propylen zugefügt werden. Bei weniger Propylen verpufft zwar das Gemisch, jedoch verbrennt nur das Propylen zu Wasser- und Kohlenoxyd, während der freie Wasserstoff unverändert bleibt. Das erklärt sich wohl so, daſs die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Propylen und Sauerstoff viel gröſser ist, als zwischen Wasserstoff und Sauerstoff. Andere Gase zeigen ähnliche Erscheinungen, Acetylen jedoch nicht, da ja dasselbe für sich allein schon explosiv ist. *F. W. Küster.*

Versuche über die Lichtempfindlichkeit des Wasserstoffsuperoxyds in wässerigen Lösungen beim Zusatz von Blutlaugensalzen, von Wl. Kistiakowsky. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 431—439.)

Über höhere Wasserstoffsuperoxyde von A. Bach. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3111—3118.)

Spezifische Gewichte der Halogene, des Sauerstoffs und des Stickstoffs bei ihren Siedepunkten, von Julien Drugman und William Ramsay. (*Journ. Chem. Soc. London* **77**, 1228—1233.)

Elektrolyse von Chlorcalcium mit Rücksicht auf die Chloratbildung, von S. A. Tucker und H. R. Moody. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **19**, 977—981.)

Refraktionskoeffizient und Dispersion des Broms, von Ch. Rivière. (*Compt. rend.* **131**, 671—672.)

Nachträge zu der zweiten Mitteilung über Autoxydation, von F. HABER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 608—609.)

Über Autoxydation, von F. HABER und F. BRAN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 81—93.)

Über das Ozon, IV., von A. LADENBURG. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2283—2284.)

Über die Molekulargröfse und Dampfdichte des Schwefels, von OTTO BLEIER und LEOPOLD KOHN. (*Monatsh. Chem.* **21**, 575—620.)

Es wurden Dampfdichtebestimmungen des Schwefels bei möglichst niederen Temperaturen ausgeführt. Fünf Versuchsreihen bei 192°, 214°, 236°, 262° und 310° zeigten, dafs die Dampfdichte zwar überall mit dem Drucke ansteigt, aber so, dafs sie sich stets dem Werte S_8 asymptotisch nähert. Die Molekel des undissoziierten Schwefeldampfes ist also gerade so wie die des gelösten Schwefels S_8. *F. W. Küster.*

Beitrag zur Stereochemie des Schwefels: eine optisch aktive Sulfinbase, von SAMUEL SMILES. (*Journ. Chem. Soc. London* **77**, 1174 bis 1179.)

Der Verf. hat Derivate der Sulfinbase $SBr(CH_3)(C_2H_5)(CH_2—CO—C_6H_5)$ hergestellt, deren optische Aktivität auf die Asymmetrie des Schwefelatoms zurückzuführen sein dürfte. *F. W. Küster.*

Wirkung elektrischer Energie auf Schwefelperfluorid, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 205.)

Über die Elektrolyse eisenhaltiger, verdünnter Schwefelsäure, von K. ELBS. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 261—263.)

Infolge einer Art Reststrom ($Fe^{··} \rightleftarrows Fe^{···}$) erleidet man bei der Elektrolyse eisenhaltiger Schwefelsäure starke Verluste an Stromausbeute. Deshalb darf Akkumulatorensäure nicht mehr als 0,008 °/₀ Eisen enthalten. Bei 1 °/₀ Eisen kann der Verlust schon 97 °/₀ betragen. *F. W. Küster.*

Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfate, von A. NABL. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3093—3095.)

Direkte Verbindung des Stickstoffs mit den Metallen der seltenen Erden, von CAMILLE MATIGNON. (*Compt. rend.* **131**, 837—838.)

Zur Kenntnifs des Jodstickstoffs, von OTTO RUFF. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3025—3029.)

Einwirkung von Säuren auf Stickstoffjodid, von F. D. CHATTAWAY und H. P. STEVENS. (*Amer. Chem. Journ.* **24**, 330—341.)

Bildung und Konstitution des Stickstoffjodids, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON. (*Amer. Chem. Journ.* **24**, 342—355.)

Reaktion von Alkalihydroxyden, von Wasser- und von Wasserstoffsuperoxyd auf Stickstoffjodid, von F. D. CHATTAWAY und K. J. P. ORTON. (*Amer. Chem. Journ.* **24**, 318—330.)

Untersuchungen über Salpetersäurebildung bei Verbrennungen, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 145—201.)

Über die Umwandlung von Phosphor in Antimon, von F. FITTICA. (*Chem. Ztg.* **1900**, 991—992.)

Über die Darstellung von arsenfreiem Phosphor, von E. NOELTING und W. FEUERSTEIN. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2684—2685.)

Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen, von A. C. CHRISTOMANOS. (*Chem. Ztg.* **1900**, 943—944.)

Über die vermeintliche Umwandlung von Phosphor in Arsen, von F. FITTICA. (*Chem. Ztg.* **1900**, 944.)

Zu Fittica's Umwandlungen, von C. R. GYZANDER. (*Chem. News* **82**, 210—211.)

Über die Phosphate des Wismuts, von C. MONTEMARTINI und U. EGIDI. (*Gazz. chim.* **30**, II, 377—381.)

Die Acetylenflamme, von EDWARD L. NICHOLS. (*Journ. Frankl. Inst.* **150**, 356—387.)

Beobachtung über die Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenoxyd bei Gegenwart von Alkalien, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 205—206.)

Über Carborund, von CHARLES F. MABERY. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 706—707.)

Siliciummetall, Analyse und Reinheit der Handelssorten, von B. NEUMANN. (*Chem. Ztg.* **1900**, 869—870; 888—889.)

Neue, im elektrischen Ofen erhaltene Siliciumverbindungen, von CHARLES S. BRADLEY. (*Chem. News* **82**, 149—150.)

Langsame Wirkung von Bromwasserstoffgas auf Glas, von BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, 206.)

Physikalisch-chemische Studien am Zinn, von ERNST COHEN. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 588—597.)

Als besonders interessant ist hervorzuheben, dafs weifses Zinn, welches schon einmal in graues Zinn verwandelt gewesen war, einer nochmaligen Umwandlung leichter zugänglich ist, als solches, das noch nicht umgewandelt war. Ueberhaupt übt die Vorgeschichte verschiedener Zinnproben hinsichtlich ihrer Umwandlungsfähigkeit einen beträchtlichen Einflufs aus. *F. W. Küster.*

Die ultraroten Spektren der Alkalien, von HANS LEHMANN. (*Arch. f. wiss. Photogr.* **2**, 216—222.)

Löslichkeit der Chloralkalien in Ätzalkalien, von F. WINTELER. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **7**, 360—362.)

Die Natur der Metallammoniakverbindungen, von H. M. DAWSON und J. MAC CRAE. (*Journ. Chem. Soc. London* **77**, 1239—1262.)

Calciumcarbid und Siliciumcarbid als Reduktionsmittel für Metalloxyde, Salze und Erze, von B. NEUMANN. (*Chem. Ztg.* **24**, 1013 bis 1014.)

Über die Reduktion durch Calciumcarbid, von FR. VON KÜGELGEN. (*Chem. Ztg.* **24**, 1060—1061.)

Über die Löslichkeit der Erdalkalicarbonate in kohlensäurehaltigem Wasser, von G. BODLÄNDER. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 23—32.)

Über krystallisiertes Monocalciumaluminat, $Ca(AlO_2)_2$, von EM. DUFAU. (*Compt. rend.* **131**, 541—544.)

Über einige Hydratationsreaktionen, von PAUL ROHLAND. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2831—2832.)

Über Cadmiumselenid, von FONZES-DIACON. (*Compt. rend.* **131**, 895 bis 897.)

Über die Einwirkung von Natriumhypophosphit auf korrosives Sublimat, von A. ARCHETTI. (*Bull. Chim. Farm.* **39**, 699—700.)

Über die angebliche Flüchtigkeit des Kalomels bei einer Temperatur von 37°, von M. SOAVE. (*Giorn. Farm. Chim.* **50**, 433—439.)

Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln, von F. v. CORDIER. (*Monatsh. f. Chem.* **21**, 655 bis 670.)

Diffusion von Gold in festem Blei, von W. ROBERTS-AUSTEN. (*Proc. Royal Soc. London* **67**, 101—105.)

75° unter dem Schmelzpunkte des Bleis, nämlich bei 251°, diffundiert Gold im Blei noch mit einer Geschwindigkeit von etwa 0.023 cm pro Tag. Gold, das bei Zimmertemperatur 4 Jahre lang mit Blei in Berührung gestanden hat, war etwa 7 mm tief in nachweisbarer Menge in das Blei eingedrungen.

Über gewisse Eigenschaften von Legierungen der Goldkupferreihe, von W. ROBERTS-AUSTEN und T. KIRKE-ROSE. (*Proc. Royal Soc. London* **67**, 105—112.)

Gold schmilzt bei 1063°, Kupfer bei 1083°, die eutektische Legierung beider mit 82% Gold bei 905°. Festes Gold löst etwas Kupfer, und festes Kupfer etwas Gold.

Radioaktives Blei und radioaktive seltene Erden, von K. A. HOFMANN und E. STRAUSS. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 3126—3131.)

Aus verschiedenen Mineralien liefsen sich Bleisalze herstellen, die von den gewöhnlichen Bleisalzen weder qualitativ noch quantitativ zu unterscheiden waren, jedoch waren sie radioaktiv. Das Chlorid dieses Bleis konnte durch Umkrystallisieren aus Wasser in verschieden aktive Fraktionen zerlegt werden. Ähnliches wurde auch für andere Salze anderer Metalle gefunden. — Es wäre interessant zu prüfen, wie sich z. B. diese Blei-

salze in physikalisch-chemischer Hinsicht verhalten, Bestimmungen auszuführen über Löslichkeit, Löslichkeitsbeeinflussung, Potentiale u. s. w. Es wären dies die empfindlichsten Proben auf Identität. *F. W. Küster.*

Zur Kenntnis des Plumbisulfats, von K. Elbs und F. Fischer. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **7,** 343—347.)

Das Plumbisulfat läfst sich am besten elektrolytisch unter Einhaltung gewisser Bedingungen gewinnen. Mit Alkalisulfaten bildet es Doppelsalze, z. B. $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3$ oder $K_2Pb(SO_4)_3$. In starker Schwefelsäure ist es unverändert löslich und kann daraus umkrystallisiert werden, durch verdünnte Säure oder Wasser aber erleidet es Hydrolyse. Bei zu hoher Ladestromdichte bildet es sich auch im Akkumulator, wodurch die Anode zerstört wird. *F. W. Küster.*

Über einige Thalliumchlorobromide, von V. Thomas. *Compt. rend.* **131,** 892—895.)

Untersuchungen über Nitrosoverbindungen des Rutheniums und Osmiums, von Leopold Brizard. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **21,** 311 bis 383.)

Verhalten des Borax beim Destillieren mit Methylalkohol, von Ed. Polenske. (*Arb. d. Kais. Ges.-Amtes* **17,** 564—568. *Nach chem. Centralbl.* **1901,** I, 15.)

Einwirkung kaustischer Hydroxyde auf Aluminium, von E. T. Allen und H. F. Rogers. (*Amer. Chem. Journ.* **24,** 304—318.)

Untersuchung über Samariumcarbid, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **131,** 924—926.)

Zur Trennung der Ceriterden aus Monazitsand, von Richard Jos. Meyer und E. Marckwald. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33,** 3003 bis 3013.)

Über die Theorie der Gasglühstrümpfe, von E. Baur. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900,** 1055—1057.)

Hyperoxyde des Zirkoniums, Cers und Thoriums. Thermochemische Untersuchungen, von L. Pissarshewski. (*Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **32,** 609—627. *Nach Chem. Centralbl.* **1901,** I, 86—87.)

Über die Existenz von Neodym- und Praseodymnitriden, von H. Moissan. (*Compt. rend.* **131,** 865.)

Darstellung und Eigenschaften der Neodym- und Praseodymcarbide, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **131,** 595—600.)

Über die elektrolytische Abscheidung von Eisen und Nickel aus Lösungen ihrer Sulfate, von F. W. Küster. (*Zeitschr. f. Elektrochem.* **7,** 257—259.)

Um die Zersetzungsspannungen von Eisen- und Nickelsulfatlösungen zu bestimmen, wurden die Lösungen zwischen Platinelektroden mit bestimmten, längere Zeit konstant gehaltenen Spannungen elektrolysiert, und die kleinsten Spannungen aufgesucht, bei welchen noch Metallabscheidung nachgewiesen werden konnte. Bei vergleichbaren Lösungen kam so das Nickel bei einer durchschnittlich 0.1 Volt kleineren Spannung heraus als das Eisen. Dafs aus gemischten Lösungen doch vorwiegend das Eisen abgeschieden wird, erklärt sich vielleicht daraus, dafs das Verhältnis des abgeschiedenen Wasserstoffs zum abgeschiedenen Metall beim Nickel gröfser ist als beim Eisen. Es scheinen sich überhaupt nicht die reinen Metalle abzuscheiden, sondern Hydrüre derselben bezw. feste Wasserstofflösungen, die aber alsbald zerfallen. *F. W. Küster.*

Eisen und Stahl vom Standpunkte der Phasenlehre, von H. von Jüptner. (*Stahl und Eisen* **20**, 1205—1212.)

Direkte Eisen- und Stahlerzeugung, von C. Otto. (*Chem. Ztg.* **24**, 1033—1034.)

Veränderung der chemischen Eigenschaften einiger Elemente durch Zufügung kleiner Mengen fremder Stoffe, von Gustave Le Bon. (*Compt. rend.* **131**, 706—708.)

Über das Ferrosilicid Fe_2Si und sein Vorkommen im käuflichen Ferrosilicium, von P. Lebeau. (*Compt. rend.* **131**, 583—586.)

Über die Einwirkung von Ammoniak auf Eisenchlorür und Eisenbromür, von Gilbert J. Fowler. (*Chem. News* **82**, 245.)

Formel von Kobaltperoxyd, von Thomas Bayley. (*Chem. News* **82**, 179—180.)

Über Kobaltselenide, von Fonzes-Diacon. (*Compt. rend.* **131**, 704 bis 705.)

Über Ammoniakkobaltarseniate, von O. Ducru. (*Compt. rend.* **131**, 675—678.)

Über Nickelselenide, von Fonzes-Diacon. (*Compt. rend.* **131**, 556—558.)

Über Ammoniak-Nickelarseniate, von O. Ducru. (*Compt. rend.* **131**, 702—704.)

Über die Löslichkeit des Mangansulfats, von F. G. Cottrell. (*Journ. Phys. Chem.* **4**, 637—656.)

Über das Verhalten der Mangansalze an der Anode, von K. Elbs. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 260—261.)

Was an der Anode aus Manganosalzen wird, hängt von der Konzentration der Lösungen, von dem Gehalt an freien, starken Säuren, von der Temperatur und von der Spannung ab. So entsteht z. B. in verdünnter

Lösung bei Gegenwart von viel freier Säure und bei Temperaturen unter 80° ausschliefslich Übermangansäure, sonst auch Manganisalze oder braune Superoxydniederschläge. Früher hat man übrigens oft die violette Färbung der Manganisalze mit der der Übermangansäure verwechselt. Das Absorptionsspektrum gewährt hier aber sicheren Anhalt, da die fünf bekannten Streifen der Übersäure mit Lösungen der Manganisalze nicht erhalten werden. *F. W. Küster.*

Die elektrolytische Regeneration von Chromsäure und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen, von M. Le Blanc. (*Zeitschr. Elektrochem.* 7, 290—295.)

Bei vielen Oxydationen der Grofsindustrie entstehen Chromisulfatlösungen, die sich mit vorzüglicher Stromausbeute (bis 90 %) elektrolytisch wieder zu Chromat oxydieren lassen, wenn Kathode und Anode durch Diaphragma getrennt werden. Beide Elektrodenräume werden mit derselben Chromilösung gefüllt, die oxydierte Anodenflüssigkeit wird direkt zur Oxydation verwendet, die mit Schwefelsäure angereicherte Kathodenflüssigkeit kommt bei einer zweiten Operation in den Anodenraum, so dafs Chrom und Schwefelsäure einen ständigen Kreislauf durchmachen. Als Anode dient Bleisuperoxyd, an dem sich ja bekanntlich der Sauerstoff ganz besonders schwer entwickelt, so dafs eine recht grofse Anodenspannung gegeben werden kann, was natürlich für den Oxydationsvorgang sehr günstig ist. Als säurefeste Diaphragmen dienen poröse Platten und Cylinder, die 25 % Aluminiumoxyd und 75 % Siliciumdioxyd enthalten und von der Firma Villeroy & Bloch in Mettlach in den Handel gebracht werden. Diese Diaphragmen lassen sich von erstaunlicher Gröfse und scheinbar unbegrenzter Haltbarkeit herstellen. Sie verursachen auch nur einen sehr kleinen Spannungsverlust. *F. W. Küster.*

Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren, von W. Ostwald. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 33—76; 204—256.)

Der Verf. hat jetzt ausführlichst die aus anderen Mitteilungen zum Teil schon bekannten, so interessanten Erscheinungen beschrieben, welche beim Auflösen mancher Chrompräparate in Salzsäure zu beobachten sind. Trotz des aufserordentlich umfangreichen Beobachtungsmaterials und trotz weitgehendster Änderung der Versuchsbedingungen hat sich das eigentliche Wesen der Periodizität der Wasserstoffentwickelung doch immer noch nicht aufklären lassen. *F. W. Küster.*

Über die Einwirkung von Kaliumdichromat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Schwefelsäure, von Karl Seubert und A. Henke. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 1147—1154.)

Zur Konstitution der Uranylsalze, von K. Ley. (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 2658—2661.)

Analytische Chemie.

Elektrolyse von Kupfersulfat als Grundlage der Acidimetrie, von Charles A. Kohn. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **19**, 962—963.)

Herstellung einer genauen Normalsäure, von C. Longuet Higgins. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **19**, 958—962.)

Bemerkungen zu dem Abegg-Herz'schen Gang zur Erkennung und Trennung der Säuren, von W. Fresenius. (*Zeitschr. anal. Chem.* **39**, 566—574.)

Untersuchung über die Methode von Berthier zur Bestimmung des Heizvermögens fester Brennmaterialien, von U. Antony und E. Di Nola. (*Gazz. chim.* **30**, II, 218—224.)

Chemische und kalorimetrische Untersuchung der Brennstoffe, von H. Langbein. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 1227—1238; 1259—1272).

Über die beste Methode zur Bestimmung der gesamten und der permanenten Härte des Wassers, von A. Carnevali. (*Staz. sperim. agrar. ital.* **33**, 365—372.)

Eine praktische Methode zur Bestimmung der Härte des Wassers, von G. Morpurgo. (*Giorn. Farm. Chim.* **50**, 440—445.)

Apparate.

Neues Kalorimeter für Kohle, von S. W. Parr. (*Journ. Amer. Chem. Soc.* **22**, 646—652.)

Über Spektrallampen, von Ernst Beckmann. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 443—458.)

Demonstration zur Elektrolyse geschmolzener Salze, von Richard Lorenz. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 277—287.)

Über die Anforderungen, welche an Kohle als Elektrodenmaterial zu stellen sind, von F. Winteler. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 356—359.)

Einrichtungen zur Elektroanalyse, von Hugh Marshall. (*Journ. Soc. Chem. Ind.* **19**, 992—993.)

Apparate zur elektrolytischen Abscheidung von Alkalimetallen aus Alkalichloridschmelzen, von Arthur Fischer. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 349—354.)

Über das Weston'sche Kadmiumelement. Bemerkungen zu einer Veröffentlichung des Herrn Cohen, von W. Jäger und St. Lindeck. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 98—99.)

Die Verf. kommen im Gegensatz zu Cohen zu dem Schlusse, dafs die nach der bekannten Vorschrift hergestellten und benutzten Cadmiumelemente als Spannungsnormalien ganz hervorragend geeignet sind.

F. W. Küster.

Photographische Platten zur Aufnahme von Absorptionsspektren, von A. Miethe. (*Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 1199—1200.)

Modell zur Ionenbewegung, von W. Lash Miller und Frank P. Kenrick. (*Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 440—442.)

Das Ampère-Manometer, von G. Bredig. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 259—260).

Ein Knallgasvoltameter mit Nickelelektroden in Natronlauge, welches die Stromstärke dadurch zur Anschauung bringt, daſs das entwickelte Knallgas durch eine entsprechend enge Kapillare entweichen muſs, so daſs sich im Apparat ein von der Gasentwickelungsgeschwindigkeit abhängiger Druck herstellt, der an einem empirisch geaichten Manometer zur Ablesung gelangt. Der Apparat kann ohne groſse Kosten selbst hergestellt werden und ist laboratoriumbeständig, aber er bedingt 2 Volt Spannungsverlust. *F. W. Küster.*

Bücherschau.

Über die Ausbildung des Elektrochemikers. Vortrag, gehalten auf der 7. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Zürich. Durch Anmerkungen und einen Anhang erweitert von Richard Lorenz, ord. Professor am eidgen. Polytechnikum in Zürich. 40 Seiten. (Halle, Wilhelm Knapp.)

Der hier in Sonderabdruck erschienene Vortrag selbst dürfte den Interessenten schon aus der Zeitschrift für Elektrochemie bekannt sein, neu jedoch sind die den Vortrag selbst um mehr als das Dreifache übertreffenden erläuternden Zusätze und Anmerkungen, die sehr viel wertvolles Material beibringen. Besonders hervorzuheben ist noch ein Anhang, enthaltend eine Denkschrift über den Zustand der anorganischen Chemie in Preufsen und Deutschland, welche im Jahre 1897 verfafst wurde. Den hier gemachten Ausführungen und Angaben wird man fast durchgehends zustimmen können, hinsichtlich des kleinen Abschnittes auf S. 38: „Die Organisation des anorganischen Unterrichts in Preufsen“, kann es der Referent jedoch beim besten Willen nicht. Da der hier berührte Gegenstand für unsere Wissenschaft von so weittragender Bedeutung ist, so erscheint es nicht ungerechtfertigt, diesen Abschnitt etwas näher ins Auge zu fassen. Er lautet: „Mit richtigem Scharfblicke hat die preufsische Regierung die Mängel des alten Systems im Unterrichte erkannt. Dieselben wurden durch die Einrichtung der Abteilungsvorstände in den Laboratorien beseitigt. Die Besetzung dieser Abteilungsvorstände erfolgt durchaus sachlich und daher nur mit Leuten, welche sich wissenschaftlich auf anorganischem, analytischem oder auf physikalisch-chemischem Gebiete bethätigt haben. Insbesondere wichtig für das Wiederaufblühen des anorganischen Unterrichtes ist auch die den Abteilungsvorstehern gewährleistete Selbständigkeit ihrer Stellung. Möchte die preufsische Regierung diese Reform mit Konsequenz durchführen und insbesondere darauf sehen, für diese Stellungen wirklich richtig vorgebildete Lehrer zu gewinnen.“

Der Referent ist über diese Dinge ganz entgegengesetzter Ansicht. Er kann sich über dieselben wohl ein Urteil erlauben, da er selbst der erste Abteilungsvorsteher war, der überhaupt in Preufsen ernannt wurde

und drei Semester lang die Funktionen eines solchen versah. Mein Freund Lorenz würde, wenn er jetzt die Denkschrift ausarbeitete, wohl auch ein ganz anderes Urteil über die Einrichtung der Abteilungsvorstände fällen, von der man noch so gut als nichts wufste, als die vorliegende Denkschrift verfafst wurde. Der Abteilungsvorsteher ist thatsächlich nichts als ein etwas besser bezahlter Assistent. Er wird nach Wahl des Institutsdirektors ernannt, seine Stellung unterliegt einer sechsmonatlichen Kündigungsfrist; er hat keinen Pfennig eigenen Etat zur Ausführung eigener wissenschaftlicher Untersuchungen oder solcher etwaiger Schüler, er hat kein Recht auf Anteil an Prüfungen, also auch keinen garantierten Einflufs auf den Studiengang seiner Schüler, ja, er ist als Abteilungsvorsteher nicht einmal Mitglied des akademischen Lehrkörpers, sondern lediglich Institutsbeamter. Von einer gewährleisteten Selbständigkeit ist gar nicht die Rede, der Abteilungsvorsteher ist vielmehr in jeder Hinsicht einzig und allein abhängig von der Gnade und Barmherzigkeit des Institutsdirektors. Blicken wir um uns, so sehen wir, dafs keineswegs nur Fachgenossen zu Abteilungsvorstehern gewählt worden sind, die geeignet erscheinen, die Einseitigkeit des Ordinarius, der natürlich Organiker ist, auszugleichen, die verderbliche Inzucht treibt vielmehr auch hier die herrlichsten Blüten. Alles in allem sind die Abteilungsvorsteher durchaus schädlich für eine zeitgemäfse Reorganisation des chemischen Unterrichtes an unseren Universitäten, denn sie sind eine Abschlagszahlung von noch dazu sehr fragwürdigem Werte, jede Abschlagszahlung aber schiebt nur die Vollzahlung hinaus, diese Vollzahlung aber kann nur sein: Ordinariate für anorganische Chemie an den Universitäten. Nicht etwa, dafs ich Schaffung neuer Ordinariate und neuer Laboratorien verlangte, denn das ist ja doch nicht zu erreichen, wohl aber Berücksichtigung der Anorganiker bei der Besetzung der vorhandenen Ordinariate. Gleiches Recht und gleiches Licht für alle! Es mufs auch in Preufsen Ordinarien geben, die anorganische Doktorarbeiten machen lassen! *F. W. Küster.*

Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Ein Beitrag
zum Studium der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Von

Jos. Siegrist.

Mit 12 Figuren im Text.

Das Studium der Reaktionsgeschwindigkeit elektrochemischer Prozesse war schon verschiedenen Arbeiten zu Grunde gelegt worden. Allein in allen den bisher untersuchten Fällen handelte es sich eigentlich nicht um die wirkliche elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit, sondern um die einer sekundären Reaktion (Oxydation oder Reduktion), welche ein nach dem Faraday'schen Gesetze zur Abscheidung gelangtes Ion mit neutralen in der Lösung sich befindenden Körpern einging.

Goldschmidt[1] maſs die elektrolytische Reduktionsgeschwindigkeit von Nichtelektrolyten dadurch, daſs er bei einer gegebenen Konzentration des zu reduzierenden Körpers die Stromstärke so lange steigerte, bis die ersten Blasen freien Wasserstoffes auftraten und dann die nach dem Faraday'schen Gesetze bei dieser Stromstärke in der Zeiteinheit entwickelte Wasserstoffmenge der in der Zeiteinheit reduzierten Menge des Nichtelektrolyten äquivalent setzte. Haber[2] schloſs aus den Beziehungen von Stromstärke Potential, und Konzentration des Nichtelektrolyten auf die Reduktionsgeschwindigkeit. Während nun Haber durch seine Untersuchungen dahin geführt wurde, die Reduktionsgeschwindigkeit der Konzentration des zu reduzierenden Körpers einfach proportional zu setzen und für die Beziehungen von Stromstärke, Potential und Reduktionsgeschwindigkeit eine theoretisch abgeleitete Formel:

$$E = 0.0436 \log \frac{J}{Ca} - K$$

[1] u. [2] Haber, Über die elektrische Reduktion von Nichtelektrolyten. *Zeitschr. Phys. Chem.* 32, 193.

bestätigt fand, führten GOLDSCHMIDT's Beobachtungen zu der Proportionalität von Reduktionsgeschwindigkeit und einer Potenz der Konzentration mit dem Exponenten $^2/_3$.

Den Exponenten $^2/_3$ erklärte GOLDSCHMIDT dadurch, dafs bei elektrochemischen Reaktionen nicht die Konzentration im Raume des elektrolytischen Troges, sondern die in der Elektrodenfläche in Betracht komme. Ob nun diese theoretischen Erörterungen anwendbar sind oder ob der Exponent $^2/_3$ den ganz speziellen Verhältnissen der beginnenden Blasenbildung zuzuschreiben ist, ist bis jetzt noch nicht entschieden.

Unsere Kenntnisse auf dem Gebiet der elektrolytischen Reaktionsgeschwindigkeiten sind noch sehr unbestimmte. Es wurde mir daher von Prof. Dr. LORENZ vorgeschlagen einen Einblick in diese Verhältnisse durch Untersuchung einer primären elektrolytischen Reaktion zu gewinnen. Eine solche wurde in der elektrolytischen Abscheidung des Kupfers aus verdünnten Lösungen bei Gegenwart von Schwefelsäure gefunden. Hier handelt es sich im wesentlichen nur um die Geschwindigkeit, mit welcher ein bestimmtes Ion abgeschieden wird, ohne dafs durch eine sekundäre Nebenreaktion das Bild der Verhältnisse getrübt werden könnte. Nach ANTON SCHRADER[1] wird zwar auch bei der einfachen Kupfersulfatelektrolyse ein Teil des ausgeschiedenen Kupfers sekundär durch primär naszierenden Wasserstoff zur Abscheidung gebracht. Es fragt sich aber, ob hier von einer sekundären Reaktion überhaupt gesprochen werden könne, da es sehr zweifelhaft, ob in diesem Falle naszierender Wasserstoff austritt oder ob an der Kathode die Kupferionen zuerst entladen werden. Wie sich die Verhältnisse im Innern des elektrolytischen Troges gestalten, interessiert uns hier nicht.[2] Besonders da im vorliegenden Falle das Kupfer nicht durch Ionenwanderung, sondern durch heftiges mechanisches Rühren der Elektrode zugeführt wurde. Die sekundäre Kupferabscheidung aber, welche durch molekularen Wasserstoff stattfindet, ist besonders in saurer Lösung ein so langsamer Prozefs, dafs sie hier, wo die längsten Versuche einige Stunden dauerten, gar nicht in Betracht kommt.

---

[1] ANTON SCHRADER, Über die Elektrolyse von Gemischen. *Zeitschr. f. Elektrochem.* **3**, 489.

[2] Während der Korrektur dieser Arbeit erscheint die Arbeit von H. J. S. SAND. *Zeitschr. phys. Chem.* **35**, 641, welche sich speziell mit dieser Frage beschäftigt.

Anlage der Arbeit.

Die Fragen, welche in vorliegender Arbeit behandelt werden, sind folgende:

Nach welcher kinetischen Gleichung vollzieht sich die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus verdünnten Lösungen? Welcher Art ist die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Stromstärke, Stromdichte und Temperatur?

Um die erste Frage zu beantworten wurde folgendermaßen verfahren.

Es wurden unter den verschiedensten Bedingungen $CuSO_4$-Lösungen elektrolysiert und in bestimmten Zeitintervallen die ausgeschiedene Menge x bestimmt. Die so gefundenen Werte wurden in die Formeln für die Monomolekulare, bimolekulare, und $^2/_3$ molekulare (GOLDSCHMIDT) Reaktion eingesetzt, um zu sehen für welche Formel ein konstantes k erhalten wird.

Nachdem so die Reaktionsordnung bestimmt war, wurde die zweite Frage nach der Änderung der absoluten Werte der Geschwindigkeitskonstanten durch Variieren von Stromstärke, Stromdichte und Temperatur studiert. Bei allen Versuchen wurde, wie schon erwähnt, durch starkes mechanisches Rühren die Lösung so homogen wie möglich gehalten.

Ermittelung der Reaktionsordnung.

In konzentrierten Lösungen ist die Geschwindigkeit, mit welcher ein Metall aus seiner Lösung elektrolytisch ausgefällt wird, konstant und wird durch das FARADAY'sche Gesetz gegeben. Anders verhält es sich in verdünnten Lösungen. Hier wird (bei konstanter Stromstärke) nicht mehr allein Metall, sondern zugleich eine mit steigender Verdünnung zunehmende Menge von molekularem Wasserstoff ausgeschieden. Auch hier gilt das FARADAY'sche Gesetz für die Summe der ausgeschiedenen Äquivalente.

Die in der Zeiteinheit ausgeschiedene Menge Metall, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit der Ausscheidung, ist eine Funktion der Konzentration. Sie kann entweder der Konzentration des Metalles in der Lösung direkt proportional sein, dann folgt sie der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x).$$

In dieser Formel bedeutet x die zu einem bestimmten Zeitpunkt

ausgeschiedene Menge,[1] $a-x$ die an diesem Zeitpunkt noch im Reaktionsgemisch vorhandene Menge des auszuscheidenden Metalls, t die Zeit und k eine Konstante.

Durch Integration erhält man aus obiger Gleichung:

$$k.t = \int \frac{dx}{(a-x)},$$

$$k.t = -\log \text{nat.} (a-x) + C.$$

Zur Bestimmung der Integrationskonstante C setzt man $t = 0$, dann wird auch $x = 0$ und die Gleichung geht über in

$$0 = -\log. \text{nat.}\ a + C.$$

$$C = +\log. \text{nat.}\ a.$$

Wird dieser Wert in die integrierte Gleichung für $k.t$ eingesetzt, so erhält man:

$$k.t = \log. \text{nat.} \frac{a}{a-x}$$

oder:

$$k = \frac{1}{t} \log. \text{nat.} \frac{a}{(a-x)}. \qquad \text{(I)}$$

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit nicht der Konzentration direkt, sondern einer Potenz derselben proportional, so folgt sie der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^n.$$

Es wurden außer der monomolekularen Formel (I)[2] noch die Formeln mit den Exponenten $^2/_3$ ($^2/_3$ molekular) und 2 (bimolekular) auf ihre Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten geprüft.

Für den Exponenten $n = {}^2/_3$ erhält man durch Integration:

$$k.t = \int \frac{dx}{(a-x)^{2/3}},$$

$$(a-x) = z,$$

$$dx = -dz$$

$$= \int -\frac{dz}{z^{2/3}} = \int dz.z^{2/3} = -3z^{1/3} + C,$$

$$k.t = -3\,(a-x)^{1/3} + C.$$

---

[1] Unter Menge ist hier die aktive Masse, d. h. die Zahl der reagierenden Moleküle verstanden. a, $a-x$, x sind somit unbenannte Zahlen.

[2] Über den Begriff „monomolekulare Reaktion" vgl. J. H. VAN'T HOFF. Studien zur chemischen Dynamik, deutsch von E. COHEN. Amsterdam und Leipzig, 1896, S. 1.

Zur Bestimmung von C setzt man $t = 0$, dann wird auch $x = 0$ und die Gleichung geht über in:

$$0 = -3a^{1/3} + C,$$

$$C = +3a^{1/3}$$

eingesetzt:

$$k.t = -3(a-x)^{1/3} + 3a^{1/3},$$

$$k = \frac{3}{t}\left[\sqrt[3]{a} - \sqrt[3]{(a-x)}\right]. \tag{II}$$

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit dem Quadrat der Konzentration proportional, so gilt die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2.$$

Die Integration ergiebt:

$$k.t = \int \frac{dx}{(a-x)^2},$$

$$(a-x) = z,$$

$$dx = -dz,$$

$$k.t = \int \frac{-dz}{z^2} = -\frac{1}{z} + C,$$

$$k.t = -\frac{1}{(a-x)} + C,$$

für $t = 0$ wird

$$x = 0$$

und die Gleichung geht über in:

$$0 = -\frac{1}{a} + C,$$

$$\frac{1}{a} = C.$$

Setzt man den Wert für C ein, so erhält man die Gleichung:

$$k = \frac{x}{t.a.(a-x)}. \tag{III}$$

Von den in den drei abgeleiteten Gleichungen vorkommenden Gröſsen war a in allen Versuchen von vornherein bekannt, und x,

somit auch $a - x$, wurde in regelmäfsigen Intervallen für t bestimmt. Aus diesen Daten war es nun möglich k_1 (I), $k_{2/3}$ (II) und k_3 (III) zu berechnen.

Es ist noch zu bemerken, dafs die Werte für k_1 nicht mit natürlichen, sondern mit dekadischen Logarithmen berechnet sind, deshalb erscheinen dieselben im folgenden mit dem Modul 0.4343 multipliziert.

Der Apparat.

Der elektrolytische Trog bestand aus einem Becherglase von $^3/_4$ Liter Inhalt, welches in einem Thermostaten mit Toluolregulator eingesetzt war. Die Anode war aus einem gerollten Platinblech gebildet. Damit der entweichende Sauerstoff nicht oxydierend auf das ausgeschiedene, oft sehr schwammige Kupfer wirken konnte,

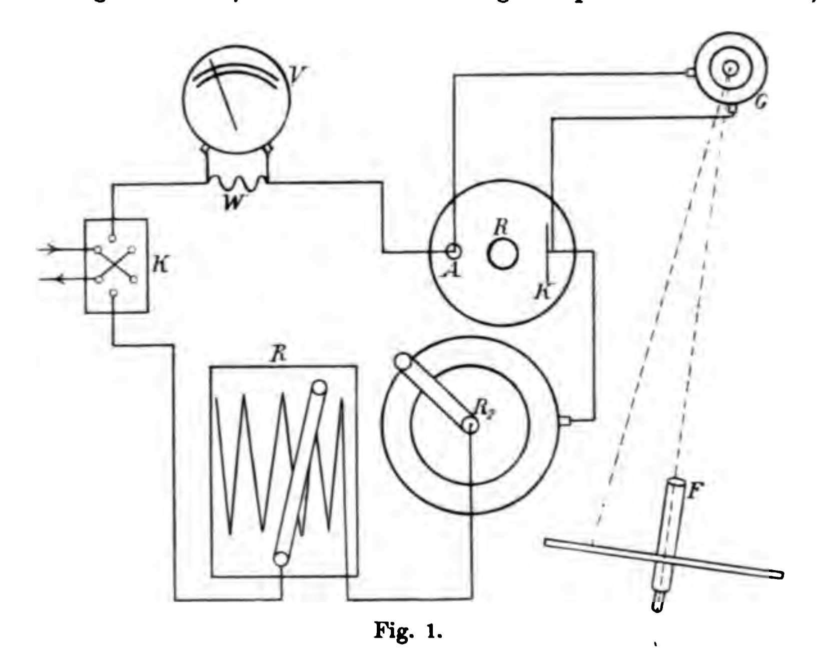


Fig. 1.

war die Anode in eine etwa 15 mm weite, unten offene Glasröhre eingeschlossen; oben war die Röhre durch einen Kautschukpfropf geschlossen, durch welchen der Stiel der Elektrode hinausragte. Eine seitliche Öffnung über dem Flüssigkeitsniveau liefs den Sauerstoff entweichen. Die Kathode wurde durch ein ebenes Platinblech von 2.5.5 ccm einseitiger Fläche gebildet. Ihr Stiel war in einen

Elektrodenhalter eingeklemmt, so dafs die Elektrode leicht ausgewechselt werden konnte. Ein WITT'scher Rührer, der durch einen Elektromotor getrieben war, diente zur stetigen gleichmäfsigen Durchmischung der Flüssigkeit.

Die Stromquelle war durch eine eigene Batterie von drei Akkumulatoren, deren Zahl in einigen Versuchen mit grofser Stromstärke auf fünf erhöht wurde, gebildet. (Vgl. Figur 1.)

Zwei Kurbelrheostaten (R und R_1), ein gröberer und ein feinerer, ermöglichten ein genaues Regulieren der Stromstärke. In den Stromkreis war noch ein halbes Ohm (W) eingeschaltet; über diesem befand sich im Nebenschlufs ein genaues Voltmeter (V) mit einem Messbereich von 0—1 Volt und einer Teilung in $^1/_{100}$ Volt. Es liefs sich so die Stromstärke leicht auf $^1/_{100}$ Amp. konstant halten. Das Voltmeter zeigte um $^1/_{100}$ zu niedrig, deshalb sind alle für die Stromstärke angeführten Werte ungefähr um 1 $^0/_0$ ihres Wertes zu klein.

Die Versuchsmethode.

Als Elektrolyt diente in allen Versuchen bestleitende Schwefelsäure (spez. Gew. bei 15 ^{0}C.: 1.225), in welcher das Kupfer in meist so kleinen Mengen gelöst war, dafs die Leitfähigkeit der Säure durch die Anwesenheit des Kupfers kaum beeinflufst wurde.

Zu Beginn des Versuchs wurde das Elektrolysiergefäfs mit 500 ccm der Säure gefüllt, die gewünschte Menge Kupfer in Form von reinstem krystallisiertem Kupfersulfat eingetragen. Bei allen Versuchen mit kleinen Anfangskonzentrationen (bis 0.4 g Cu) wurde das Kupfer folgendermafsen in die Lösung gebracht. Die blanke Kathode wurde elektrolytisch mit einem Kupferüberzug versehen, gewogen; dann wurde die Stromrichtung im Apparat durch einen Kommutator (K) umgedreht, die verkupferte Elektrode eingesetzt und das Kupfer in die Lösung hineinelektrolysiert. Die schwere Kupfersulfatlösung sank sofort auf den Boden des Gefässes, während an der anderen so hoch wie möglich gestellten Elektrode nur Wasserstoff entwickelt wurde. War der Kupferüberzug völlig gelöst, so wurde der Strom unterbrochen, die andere Elektrode wieder ganz in die Lösung eingesenkt und der Rührer in Thätigkeit gesetzt.

Hat inzwischen der ganze Apparat konstante Temperatur angenommen, so konnte nach Umkehren der Stromrichtung mit dem Versuche begonnen werden.

Der Strom wurde geschlossen und genau auf der gewünschten

Stromstärke gehalten. In bestimmten Intervallen wurde der Versuch durch Emporheben der Kathode unterbrochen, die Kathode wurde ausgewechselt, in heissem destilliertem Wasser, dann in Alkohol gewaschen und hierauf sehr vorsichtig über der Flamme getrocknet, im Exsikkator erkalten gelassen und gewogen. Nach dem Einsetzen einer anderen Kathode konnte der Versuch weitergeführt werden. Nach der Wägung wurden die Kathoden jeweilen in konzentrierter Salpetersäure von ihrem Kupferüberzuge befreit, gewaschen und kurz geglüht. Von Zeit zu Zeit wurde das Gewicht der blanken Kathoden kontrolliert. Die Gewichtsabnahme betrug während einer Versuchsreihe ungefähr 0.1—0.2 mg.

Fehlerquellen.

Wohl die bedeutendste Fehlerquelle, welche auch in weit höherem Maſse als irgendwelche Wägefehler oder Schwankungen der Stromstärke die Resultate trübte, ist in den Unregelmäſsigkeiten der Rührgeschwindigkeit zu suchen. Schon kleine Schwankungen von einigen Prozenten in der Tourenzahl des Rührers sind von Einfluſs auf die Geschwindigkeit der Abscheidung. Es war zwar nicht schwer, die Rührgeschwindigkeit durch genaue Regulierung des Stromes, welcher den Elektromotor speiste, innerhalb einer und derselben Versuchsreihe konstant zu halten, jedoch von Versuchsreihe zu Versuchsreihe waren kleine Schwankungen nicht zu verhindern. Auch wurde der zu Anfang gebrauchte Elektromotor mit der Zeit defekt und muſste durch einen anderen ersetzt werden. Die Hauptsache für diese Versuche ist, daſs die Geschwindigkeit während einer und derselben Versuchsreihe konstant blieb. Die nicht unbedeutenden Differenzen zwischen den Konstanten der Reihen, die unter sonst gleichen Bedingungen gemacht wurden, sind auf Änderungen der Tourenzahl zurückzuführen. Dieser Punkt soll im zweiten Teile dieser Arbeit nochmals berührt werden.

Eine zweite nicht zu vernachlässigende Fehlerquelle liegt in der groſsen Tendenz des Kupfers, sich aus stark sauren und stark verdünnten Lösungen in schwammiger Form abzuscheiden. Während in den konzentrierteren Lösungen das Kupfer noch verhältnismäſsig schön zur Abscheidung gelangte, war der Niederschlag in den verdünnteren Lösungen oft ganz sammetartig, so daſs höchstens 0.02 bis 0.03 g Cu in wägbarer Form auf ein Platinblech niedergeschlagen werden konnten. Jeder Versuch, gröſsere Mengen auf einmal zu wägen, scheiterte daran, daſs das Kupfer bei längerer Dauer eines

Versuchs, besonders an den Kanten der Elektroden, sich in trauben- und fransenartigen Gebilden abschied, welche bei der leisesten Berührung oft schon beim bloſsen Waschen und Auswechseln der Kathoden abfielen.

Faktoren, welche die Schwammigkeit des Niederschlages steigerten, sind groſse Verdünnung des Elektrolyten, hohe Stromdichte und besonders auch groſse Geschwindigkeit beim Rühren.

Mit Überhandnehmen der Schwammigkeit des Niederschlages tritt noch der Übelstand auf, daſs die Oberfläche der Elektrode, somit die Stromdichte sich ändert. Es war also angezeigt, die Schwammigkeit so viel wie möglich zu verhindern und da, wo sie nicht zu vermeiden war, stets nur kleine Mengen auf einmal zur Abscheidung zu bringen.

Während die Schwammigkeit hauptsächlich bei groſser Stromdichte und kleiner Konzentration auftritt, macht sich ein anderer Übelstand dort geltend, wo die Stromdichten klein oder die Konzentrationen groſs sind. Es ist der molekulare Wasserstoff, der dann in ganz kleinen Bläschen abgeschieden wird, auf der Elektrode haften bleibt und sie wie eine kleberige Haut überzieht. Oft auch bilden sich einzelne gröſsere Blasen, die aber stets an derselben Stelle haften bleiben. Nach dem Herausnehmen der Elektroden ist dann an diesen Stellen, wo die Blasen aufsaſsen, das Platin noch ganz blank. Hierdurch wird einerseits die wirksame Oberfläche der Elektrode verändert, zugleich aber machen sich noch viel unangenehmere Störungen geltend.

Wird bei groſsen Stromstärken der Wasserstoff sehr stürmisch entwickelt, so drängt eine Blase die andere fort. Dadurch ist es nicht nur unmöglich, daſs der Wasserstoff an einzelnen Stellen der Elektroden haften bleibt, sondern auch wird die Flüssigkeit durch den stetig aufwirbelnden Blasenstrom in nächster Nähe der Elektrode, wo gerade das mechanische Rühren vielleicht nicht mehr ausreicht, in stetiger Bewegung und Mischung erhalten. Anders verhält es sich bei trägem Entwickeln des Wasserstoffes. Dort tragen die festsitzenden Blasen und zähen Blasenhäute nicht nur nicht zur Durchmischung des Elektrolyten bei, sondern sie schwächen auch noch die Wirkungen des mechanischen Rührens; kein Wunder, wenn sich Verarmungserscheinungen an der Elektrode störend geltend machen. Dieser Übelstand lieſse sich vielleicht durch verstärktes Rühren teilweise beseitigen, wenn nur nicht dadurch die Schwammigkeit des Niederschlages wieder erhöht würde.

Obgleich die angewandte Methode mit diesen Mängeln behaftet ist, welche eben nur teilweise vermieden werden können, liefert sie doch eben so gute Resultate wie andere Methoden zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten.

Die Versuche.

Da es sich in dieser Arbeit nicht um absolute Werte handelt und es für die relativen Beziehungen gleichgültig ist, ob in Grammen oder Molen gerechnet wird, so sind bei den Versuchen die Gröfsen a, x und $a-x$ in Grammen angegeben.

Es bedeutet also a die Menge Kupfer in Grammen, die zu Anfang des Versuches in der Lösung war. Das Volumen der Lösung war bei allen Versuchen 500 ccm, also die räumliche Konzentration $a/500$ g pro Kubikcentimeter.

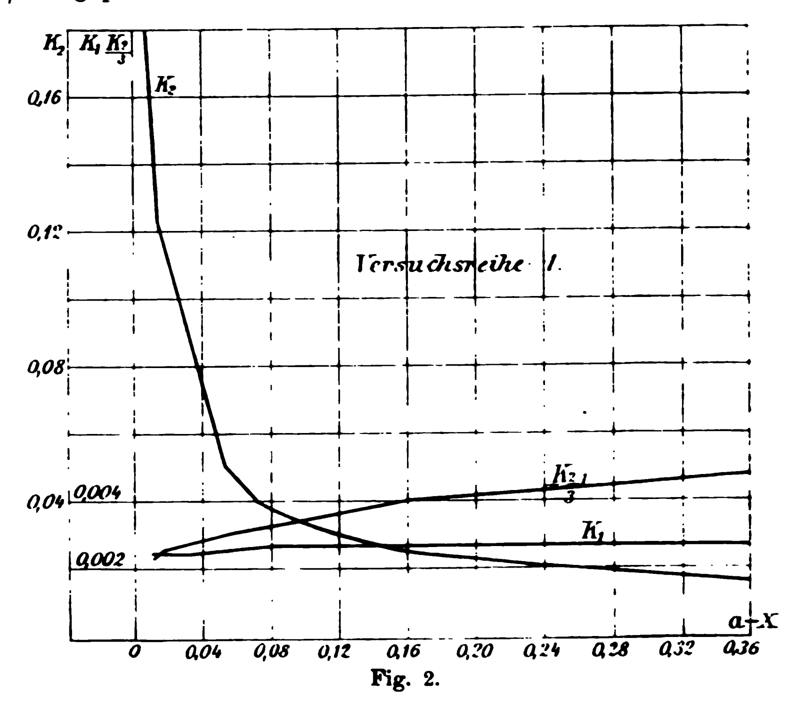


Fig. 2.

t bedeutet die Anzahl der Minuten, während welcher der Versuch seit Beginn im Gange war, die Unterbrechungen natürlich abgerechnet.

x bedeutet die gesamte, während der zugehörigen Zeit t ausgeschiedene Menge Kupfer in Grammen.

$(a-x)$ bedeutet die zur Zeit t in der Lösung noch vorhandene Menge Kupfer in Grammen.

Die drei folgenden Kolonnen enthalten unter k_1, k_2 und $k_{2/3}$ die Geschwindigkeitskonstanten, welche aus den experimentell gefundenen Werten für t, x und $(a-x)$ nach den Gleichungen I, II, III berechnet wurden.

Die beiden Versuchsreihen I und II wurden so weit als möglich fortgeführt, bis während zwei Stunden nur noch circa 0.01 g ausgeschieden wurde.

Versuchsreihe I.

Stromstärke: 1 Amp., Temp. 40° C. $a = 0.3892$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ K_1$	K_2	$K_{2/3}$
15	0.0343	0.3549	0.00266	0.0166	0.00446
36	0.0780	0.3112	0.00268	0.0179	0.00431
56	0.1141	0.2751	0.00267	0.0190	0.00428
81	0.1543	0.2349	0.00271	0.0209	0.00422
106	0.1896	0.1996	0.00272	0.0230	0.00412
136	0.2234	0.1685	0 00272	0.0255	0.00399
166	0.2509	0.1383	0.00270	0.0281	0.00385
210	0.2829	0.1063	0.00268	0.0333	0.00366
270	0.3150	0.0742	0.00266	0.0404	0.00344
340	0.3402	0.0490	0.00264	0.0525	0.00328
420	0.3583	0.0309	0.00262	0.0855	0.00298
540	0.3746	0.0146	0.00264	0.1221	0.00270
658	0.3815	0.0077	0.00259	0.1935	0.00243

Versuchsreiche II.

Stromstärke: 1 Amp., Temp. 40° C. $a = 0.2346$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	k_2	$k_{2/3}$
20	0.0280	0.2066	0.00275	0 0296	0.00368
40	0.0531	0.1815	0.00275	0.0312	0.00379
70	0.0845	0.1500	0.00277	0.0344	0.00366
110	0.1166	0.1180	0.00271	0.0383	0.00344
170	0.1534	0.0812	0.00271	0.0474	0.00324
210	0.1706	0.0640	0.00269	0.0550	0.00310
280	0.1925	0.0421	0.00266	0.0696	0.00288
390	0.2151	0.0195	0.00277	0.1206	0.00267
512	0.2259	0.0087	0.00279	0.2162	0.00241

Die monomolekularen Konstanten k_1 sind in beiden Reihen fast ganz konstant, während $k_{2/3}$ langsam abnimmt und k_2 stark ansteigt.

Zur Veranschaulichung des Ganges der „Konstanten" sind die Werte für k_1, k_2 und $k_{2/3}$ aus der Versuchsreihe I in Figur 2 als Funktion von $(a-x)$ aufgetragen.

Das starke Ansteigen der Werte für k_2 zeigt schon aus diesen beiden Versuchsreihen, daſs die Reaktion nicht bimolekular sein kann. k_2 wurde in den folgenden Versuchsreihen nicht mehr berechnet.

Da das Potential von $CuSO_4$-Lösung zu reinem Platin ein geringeres als zu metallischem Kupfer ist, so muſste in den ersten Phasen eines jeden Versuches die Polarisation an der Kathode, die durch die NERNST'sche Formel:

$$e = RT \ln \frac{C}{c}$$

dargestellt wird, ansteigen bis die Konzentration des Kupfers (C) in der Kathode als konstant angenommen werden, d. h. bis die Kathode mit einem Kupferüberzug von endlicher Dicke bekleidet war. Bei groſser Konzentration ist dieser Zustand an der Kathode schon in den ersten Sekunden nach dem Eintauchen erreicht, während bei Anfangskonzentrationen von 0.3 g pro 500 ccm, mit welchen in den Versuchsreihen I und II gearbeitet wurde, einige Minuten dafür nötig waren. Deshalb wurde in den Reihen I und II bei jedem einzelnen Versuch gleich nach dem Einsetzen der frischen Kathode ein Abnehmen der Stromstärke um 0.01 bis 0.02 Amp. beobachtet, das so lange dauerte, bis die blanke Elektrode einen deutlichen Überzug von Kupfer zeigte. Es muſste also, um die Stromstärke konstant halten zu können, während dieser Zeit (1—2 Minuten) langsam etwas Vorschaltwiderstand ausgeschaltet werden, der dann bei jedem neuen Eintauchen der blanken Kathode anfangs wieder zugeschaltet wurde.

Obgleich nicht zu erwarten war, daſs durch diese kleinen Störungen die Reaktionsordnung geändert werde, wurde dennoch versucht, diese Änderungen des Kathodenpotentials zu vermeiden. In den folgenden Versuchsreihen wurde deshalb die Arbeitsweise so abgeändert, daſs die Kathoden bei jedem einzelnen Versuche elektrolytisch verkupfert und gewogen wurden.

Versuchsreihe III.

Stromstärke: 1 Amp., Temp. 40° C. a = 0.3182 g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	0.4343 k_1	$k_{2/3}$
30	0.0626	0.2556	0.00317	0.00482
50	0.0972	0.2210	0.00317	0.00469
70	0.1257	0.1925	0.00312	0.00451
101	0.1606	0.1575	0.00302	0.00424
130	0.1873	0.1309	0.00297	0.00404
170	0.2189	0.0993	0.00297	0.00386
220	0.2461	0.0721	0.00293	0.00350

Es zeigte sich nun aber, dafs die Werte für k_1 keine Konstanten mehr waren, sondern stetig langsam abnahmen. Ein Abnehmen der Werte für k_1 bedingt aber nicht ein Konstantwerden von $k_{2/3}$, im Gegenteil, es ist mit einem noch stärkeren Abnehmen von $k_{2/3}$ verbunden. Die Ursache dieser Inkonstanz der Werte für k_1 musste in einem Versuchsfehler liegen. Dieser wurde zuerst in der hier scheinbar gröfseren Schwammigkeit des Niederschlages gesucht. Um diese etwas zu verringern, wurde deshalb eine Reihe mit verdünnter Säure versucht.

Versuchsreihe IV.

Stromstärke: 1 Amp. Säure: Spez. Gew. 1.116
Temp. 40° C. $a = 0.2043$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\,k_1$	$k_{2/3}$
15	0.0259	0.1784	0.00393	0.00522
35	0.0552	0.1491	0.00391	0.00504
60	0.0847	0.1196	0.00386	0.00482
100	0.1167	0.0876	0.00368	0.00438
155	0.1483	0.0560	0.00363	0.00400
245	0.1764	0.0279	0.00353	0.00317

Das Resultat war dasselbe. Der Fehler wurde aber in einem anderen Umstande gefunden. Die Kathoden waren vor jedem Versuche ganz verkupfert worden. Um aber eine starke Schwammbildung am Elektrodenstiel zu vermeiden, waren sie während des Versuches nicht ganz in den Elektrolyten eingetaucht worden. Es zeigte sich bei genauer Untersuchung der Kathoden nach jedem Versuch, dafs der obere Teil des Kupferüberzuges, der nicht in die Flüssigkeit eingetaucht worden, von der mit den Wasserstoffblasen aufspritzenden Säuren stark zerwaschen war. Hieraus läfst sich nun das Abnehmen der Konstanten leicht erklären.

Dadurch, dafs während des Versuchs Kupfer von dem ursprünglichen Überzug weggelöst wurde, stellte sich die gefundene Gewichtszunahme nicht als Δx, sondern als $\Delta x - \Delta y$ dar, wobei Δx die während des Versuchs-Intervalles ausgeschiedene, Δy die aufgelöste Gewichtsmenge Kupfer bezeichnen.

In den späteren Phasen der Versuchsreihen wurde die Zeit, in der ungefähr gleiche Mengen von Δx ausgeschieden wurden, stets gröfser, d. h. in der Zeiteinheit wurde weniger ausgeschieden. Die Auflösung blieb stets ungefähr dieselbe, ja sie wurde wegen der steten Verarmung der Lösung an Kupfer eher gröfser. Die Differenz

Δx- Δy mufste also an absolutem Werte abnehmen, wodurch der Ausdruck $\frac{a}{a - x - y}$ ebenfalls kleiner werden mufste.

Dafs wirklich eine Lösung des Kupfers von der Schwefelsäure stattfand, zeigte folgender Versuch.

Es wurde reine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.225, wie sie bei den vorigen Versuchen als Lösungsmittel verwendet wurde, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen mit einer verkupferten Kathode während zwei Stunden elektrolysiert. Die Kathode war blofs teilweise in den Elektrolyten eingetaucht. Sie zeigte nach den zwei Stunden einen Gewichtsverlust von **0.0149** g.

Gewicht der Kathode vor dem Versuch	3.6494
„ „ „ nach „ „	3.6345
Gewichtsabnahme	0.0149

Dabei war der Kupferüberzug an dem nicht eingetauchten Stück der Elektrode teilweise ganz weggewaschen, teilweise zeigte er starke Korrosionsspuren. Das Stück der Elektrode, das in den Elektrolyten eingetaucht war, zeigte nach dem Versuch einen schwachen Anflug von Kupferschwamm, ein Zeichen, dafs das gelöste Kupfer sich nachher selbst an der Elektrolyse beteiligt hatte.

Um diesen Versuchsfehler zu beseitigen, wurden die Elektroden bis zum Stiele überkupfert und möglichst genau bis zur Verkupferungsgrenze eingetaucht; wie aus Reihe V ersichtlich, war dadurch die Störung beseitigt, k_1 nahm wieder den Charakter einer Konstanten an.

Versuchsreihe V.

Stromstärke: 1 Amp.
Temp. 40° C. a = 0.2676 g in 500 ccm.

t	x	$(a-x)$	0.4343 k_1	$k_{3/2}$
15	0.0261	0.2415	0.00297	0.00436
36	0.0587	0.2089	0.00298	0.00426
58	0.0877	0.1799	0.00297	0.00424
79	0.1160	0.1516	0.00312	0.00423
109	0.1424	0.1252	0.00302	0.00392
149	0.1720	0.0988	0.00300	0.00377
200	0.1988	0.0688	0.00295	0.00352
270	0.2245	0.0431	0.00294	0.00327

Hierdurch wurde als bewiesen betrachtet, dafs durch die Polarisationsänderungen an der Kathode in den ersten Stadien der Ver-

kupferung die Ordnung der Reaktion nicht beeinflufst wird. Die folgenden Versuche konnten somit wieder mit blanken Platinkathoden ausgeführt werden.

Variation der Versuchsbedingungen.

Zunächst wurde unter sonst möglichst gleichbleibenden Bedingungen die Stromstärke variiert.

Ich möchte nochmals erwähnen, dafs aus den hier mitgeteilten Versuchen keine Schlüsse auf die absolute Gröfse der Konstanten und ihre Abhängigkeit von der Stromdichte gezogen werden dürfen. Die sämtlichen hier angegebenen Versuchsreihen sind unter sich nicht vergleichbar. Der Grund hiervon ist, wie sich erst im späteren Verlauf der Arbeit herausgestellt hatte, darin zu suchen, dafs Stellung und Rotationsgeschwindigkeit des Rührers von Versuch zu Versuch kleine Änderungen erfahren haben.

Die Versuche mit 2 Amp. zeigen dieselben Verhältnisse wie die Reihen I und II, die Reaktion ist monomolekular.

Versuchsreihe VI.

Stromstärke: 2 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.2312$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k_{3/2}$
17	0.0304	0.2008	0.00360	0.00497
35	0.0586	0.1726	0.00363	0.00489
55	0.0856	0.1456	0.00365	0.00478
83	0.1169	0.1143	0.00369	0.00464
113	0.1414	0.0898	0.00363	0.00441
145	0.1622	0.0690	0.00362	0.00421
180	0.1891	0.0521	0.00359	0.00400
240	0.1993	0.0319	0.00359	0.00371

Versuchsreihe VII.

Stromstärke: 2 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.3108$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k_{3/2}$
15	0.0428	0.2680	0.00429	0.00654
30	0.0783	0.2325	0.00420	0.00626
50	0.1200	0.1908	0.00424	0.00611
70	0.1521	0.1587	0.00419	0.00582
95	0.1861	0.1247	0.06418	0.00562
125	0.2199	0.0909	0.00427	0.00547
160	0.2477	0.0631	0.00433	0.00524
211	0.2725	0.0383	0.00431	0.00484

Versuchsreihe VIII.

Stromstärke: 2 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.2614$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k_{2/3}$
21	0.0551	0.2063	0.00489	0.00700
44	0.1004	0.1610	0.00478	0.00650
65	0.1348	0.1266	0.00484	0.00633
96	0.1699	0.0915	0.00475	0.00574
136	0.2026	0.0588	0.00476	0.00549

Dasselbe ist aus den Versuchsreihen mit 0.5 Amp. zu sehen.

Versuchreihe IX.

Stromstärke: 0.5 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.3463$ g in 500 ccm.

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k_{2/3}$
15	0.0264	0.3199	0.00230	0.00388
30	0.0507	0.2956	0.00226	0.00366
50	0.0810	0.2653	0.00231	0.00373
70	0.1079	0.2384	0.00232	0.00357
95	0.1390	0.2073	0.00235	0.00352
121	0.1657	0.1806	0.00234	0.00342
151	0.1924	0.1539	0.00233	0.00333
185	0.2201	0.1262	0.00237	0.00335
220	0.2433	0.1030	0.00239	0.00320
270	0.2684	0.0779	0.00240	0.00309

Versuchsreihe X.

Stromstärke: 0.5 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.3634$ g in 500 ccm.

t	x	$a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k_{2/3}$
15	0.0299	0.3335	0.00249	0.00406
30	0.0568	0.3066	0.00246	0.00393
50	0.0902	0.2732	0.00248	0.00388
70	0.1186	0.2448	0.00245	0.00378
90	0.1449	0.2185	0.00245	0.00371
110	0.1685	0.1949	0.00246	0.00365
135	0.1939	0.1695	0.00245	0.00356
156	0.2125	0.1509	0.00245	0.00349
186	0.2857	0.1277	0.00244	0.00342
226	0.2605	0.1029	0.00243	0.00325

Bei einer Stromstärke von 0.25 Amp. treten Störungen auf. Weder die Werte für k_1 noch die für $k_{2/3}$ bleiben konstant oder zeigen einen regelmäſsigen Gang. Hier tritt der schon oben er-

wähnte Umstand ein, dafs der Wasserstoff sehr träge entwickelt wird. Der Wasserstoff wird in ganz kleinen Bläschen abgeschieden, bleibt an der Elektrode haften und überzieht sie wie eine Haut. Einzelne gröfsere Blasen bleiben bis zu Ende des Versuches an derselben Stelle sitzen und verhindern dort jede Abscheidung von Kupfer. Die Kathode zeigt am Ende des Versuches einen ganz unregelmäfsigen Kupferniederschlag und blanke Stellen. Dieselben Verhältnisse wurden an vier Versuchsreihen mit 0.25 Amp. beobachtet.

Versuchsreihe XI.

Stromstärke: 0.25 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.3227$ g in 500 ccm.

t	x	$(a-x)$	$0.4343\, k_1$	$k_{3/2}$
14	0.0228	0.2999	0.00227	0.00321
32	0.0482	0.2745	0.00219	0.00345
52	0.0769	0.2458	0.00227	0.00351
72	0.1044	0.2183	0.00236	0.00350
95	0.1315	0.1912	0.00239	0.00347
120	0.1558	0.1669	0.00239	0.00338
160	0.1825	0.1402	0.00226	0.00312
190	0.2033	0.1194	0.00227	0.00305
230	0.2258	0.0969	0.00227	0.00296
290	0.2536	0.0691	0.00231	0.00285
350	0.2721	0.0506	0.00230	0.00271

Versuchsreihe XII.

Stromstärke: 0.25 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.2798$ g in 500 ccm.

t	x	$(a-x)$	$0.4343\, k_1$	$k_{3/2}$
15	0.0201	0.2579	0.00216	0.00320
35	0.0462	0.2336	0.00224	0.00327
60	0.0719	0.2079	0.00215	0.00308
85	0.0956	0.1842	0.00214	0.00300
115	0.1219	0.1517	0.00231	0.00309
150	0.1472	0.1326	0.00216	0.00388
$200^1/_2$	0.1818	0.0980	0.00227	0.00289

Versuchsreihe XIII.

Stromstärke: 0.25 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.2790$ g in 500 ccm.

t	x	$(a-x)$	$0.4343\, k_1$	$k_{3/2}$
35	0.0485	0.2305	0.00237	0.00303
56	0.0745	0.2045	0.00240	0.00318
80	0.0996	0.1749	0.00239	0.00317
105	0.1255	0.1535	0.00247	0.00323
130	0.1470	0.1320	0.00250	0.00321
156.5	0.1670	0.1120	0.00252	0.00319
185	0.1841	0.0949	0.00226	0.00312
225	0.2048	0.0742	0.00211	0.00297

Versuchsreihe XIV.

Stromstärke: 0.25 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.2833$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	0.4343 k_1	$k_{2/3}$
20	0.0406	0.2427	0.00337	0.00498
46	0.0896	0.1937	0.00358	0.00516
71	0.1244	0.1589	0.00354	0.00486
100	0.1550	0.1283	0.00344	0.00458
140	0.1880	0.0945	0 00341	0.00432
200	0.2268	0.0565	0.00350	0.00410

Es liegt nahe, diese Störungen so zu deuten, dafs eben hier bei geringer Stromdichte eine Änderung der Reaktionsordnung vorliege. Wäre dies der Fall, so müfste bei weiterer Abnahme der Stromdichte das, was hier nur angedeutet ist, klar und deutlich hervortreten, d. h. die Werte für $k_{2/3}$ müfsten konstant werden, während k_1 stetig zunehmen müfste.

Ein Versuch, der so ausgeführt wurde, dass die Stromstärke wie in den vorherigen Versuchen 0.25 Amp. blieb, die Stromdichte aber durch Anwenden viel gröfserer Elektroden von $5 \cdot 6 = 30$ qcm einseitiger Fläche auf mehr als die Hälfte reduziert wurde, ergab aber dasselbe Resultat wie die ersten vier Reihen. Die Werte von k_1 zeigen grofse Schwankungen, $k_{2/3}$ weist aber in diesem Versuche entschieden einen Gang auf im Sinne der monomolekularen Reaktion. (Vgl. Versuchsreihe XV.)

Versuchsreihe XV.

Stromstärke: 0.25 Amp. Elektrodengröfse $5 \times 6 = 30$ qcm
Temp. 40° C. $a = 0.3600$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	0.4343 k_1	$k_{2/3}$
17	0.0455	0.3205	0.00337	0.00545
42	0.1046	0.2614	0.00347	0.00542
73	0.1637	0.2023	0.00354	0.00527
100	0.2029	0.1631	0.00350	0.00505
135	0.2440	0.1220	0.00354	0.00487
170	0.2752	0.0908	0.00356	0.00469
210	0.2975	0.0685	0.00346	0.00437
260	0.3228	0.0432	0.00375	0.00426

Die grofsen Schwankungen der Werte für k_1 sind also nicht einer Änderung der Reaktionsordnung, sondern ganz einfach dem durch den anhaftenden Wasserstoff bedingten Versuchsfehler zuzuschreiben.

Es sei an dieser Stelle schon bemerkt, dafs im Verlaufe dieser Arbeit wirkliche Änderungen in der Reaktionsordnung beobachtet wurden. Es war dies in konzentrierten Lösungen, wo die Kupferabscheidung eben noch nach dem Faraday'schen Gesetze erfolgt war, wo aber durch Verarmung der Lösung an Metall sich Wasserstoff neben dem Kupfer auszuscheiden begann. Im vorliegenden Falle aber verhält sich die Sache ganz anders. Hier sind die Bedingungen weit von denen entfernt, welche eine Abscheidung nach dem Faraday'schen Gesetze zur Folge haben würden. Es sei auch noch erwähnt, dafs in obengenannten Fällen stets mit gröfserer Stromstärke gearbeitet wurde und dafs die Störungen dort nicht in solchem Mafse beobachtet wurden, wie im vorliegenden Falle, obgleich auch dort der Wasserstoff sehr langsam entwickelt wurde. Es liegt dies offenbar daran, dafs bei hohen Konzentrationen und starken Strömen überhaupt unvergleichlich viel mehr Kupfer in der Zeiteinheit zur Abscheidung kam und dafs die Störungen doch ungefähr in der gleichen Gröfsenordnung geblieben, während die ausgeschiedene Kupfermenge auf das 20- bis 30fache gestiegen war.

Variationen der Temperatur.

Aufser der Stromstärke wurde noch die Temperatur variiert. Eine Versuchsreihe, die unter sonst gleichen Bedingungen bei 15° C. ausgeführt wurde, zeigte aufser einer wesentlich kleineren Konstanten denselben Verlauf wie die bisher erwähnten Versuchsreihen bei 40° C.

Versuchsreihe XVI.

Stromstärke: 1 Amp.
Temp. 15° C. $a = 0.4449$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	0.4343 k_1	$k_{3/2}$
16	0.0294	0.4155	0.00186	0.00330
31	0.0558	0.3891	0.00188	0.00324
46	0.0796	0.3653	0.00186	0.00314
66	0.1105	0.3344	0.00190	0.00319
86	0.1376	0.3073	0.00187	0.00309
108	0.1656	0.2793	0.00187	0 00319
129	0.1903	0.2546	0.00188	0.00309

Versuche mit höherer Konzentration.

In allen bisher erwähnten Versuchen war die Anfangskonzentration am Kupfer nicht höher als höchstens 0.5 g pro 500 ccm.

In den folgenden Versuchen wurde die Konzentration schrittweise gesteigert, bis die Abscheidung nach dem FARADAY'schen Gesetz erfolgte.

Die Versuchsreihe XVII mit einer Anfangskonzentration von 0.8 g Cu zeigt nichts Neues.

Versuchsreihe XVII.

Stromstärke: 1 Amp.
Temp. 40° C. $a = 0.8326$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k_{2/3}$
20	0.1387	0.6939	0.00394	0.00833
31	0.2025	0.6301	0.00393	0.00809
44	0.2710	0.5616	0.00388	0.00796
56	0.3276	0.5050	0.00388	0.00774
70	0.3883	0.4443	0.00389	0.00761
85	0.4474	0.3852	0.00394	0.00776
105	0.5106	0.3220	0.00393	0.00729

Andere Verhältnisse treten aber bei der Reihe XVIII mit einer Anfangskonzentration 1.7 g auf. Die Werte für k_1 nehmen anfangs ziemlich schnell, dann langsamer zu. Auch die Werte für $k_{2/3}$ steigen zuerst an und bleiben dann konstant.

Beginnt man mit der Berechnung erst im 5. Gliede und nimmt als a das $(a-x)$ des 5. Gliedes, so bleiben die Werte für k_1 wie für $k_{2/3}$ beide nahezu konstant.

Jedenfalls befinden wir uns hier in einem Gebiete, wo ein Übergang aus einer Reaktionsordnung in eine andere stattfindet.

Versuchsreihe XVIII.

Stromstärke: 1 Amp.
Temp. 40° C. $a = 1.6871$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k_{2/3}$
5	0.0586	1.6285	0.00306	0.00840
11	0.1448	1.5423	0.00350	0.00981
17	0.2345	1.4526	0.00382	0.01041
23	0.3133	1.3738	0.00387	0.01030
30.25	0.4068	1.2803	0.00396	0.01041
38	0.5035	1.1836	0.00405	0.01056
45	0.5824	1.1047	0.00409	0.01047
53	0.6639	1.0232	0.00410	0.01036
61	0.7519	0.9352	0.00420	0.01048

k_1 u. $k_{2/3}$ vom 5. Gliede an berechnet.

$a = 1.3738$ g in 500 ccm

t	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k_{2/3}$
7.25	0.0935	1.2803	0.00425	0.01037
15	0.1902	1.1836	0.00438	0.01060
22	0.2691	1.1047	0.00432	0.01050
30	0.3506	1.0232	0.00429	0.01030
38	0.4386	0.9352	0.00439	0.01050

Hieraus läfst sich der Schlufs ziehen, dafs von einer bestimmten maximalen Konzentration an abwärts die Abscheidung des Kupfers in monomolekularem Sinne verläuft. Mit steigender Konzentration geht die Abscheidung immer langsamer vor sich, während einer kurzen Strecke folgt sie der Formel

$$\frac{dx}{dt} k (a—x)^{2/3}$$

Aus den folgenden Versuchsreihen ist das Gesagte noch viel besser ersichtlich.

Die Lösungen waren anfangs so konzentriert, dafs die Abscheidung nach dem FARADAY'schen Gesetze erfolgte, und es wurde so lange Kupfer aus der Lösung herauselektrolysiert, bis die Reaktion deutlich monomolekular verlief.

Die unter k_1 und $k_{2/3}$ verzeichneten Werte wurden hier so gerechnet, dafs das $(a-x)$ jedes vorhergehenden Gliedes in die Formeln als a, die unter Δt mitgeteilte Zeitdauer des einzelnen Versuchs als t eingesetzt wurden. Auf diese Weise sind die Werte von k'_1 und $k'_{2/3}$ von allen vorhergehenden Werten unabhängig und gelten blofs für die Konzentration $(a-x)_n$ bis $(a-x)_{n-1}$. Nennen wir sie „lokale Geschwindigkeitskoëffizienten". Die so berechneten k'_1 und $k'_{2/3}$ sind natürlich von Versuchs- und Beobachtungsfehlern viel abhängiger als die früheren k_1 und $k_{2/3}$. Sie werden also viel gröfsere Schwankungen aufweisen.

Versuchsreihe XIX.

Stromstärke: 1 Amp.
Temp. 40° C.

a = 3.3220 g in 500 ccm
extrapoliert nach k_1 = 0.00403

t	Δt	x	$(a-x)$	$0.4343\ k'_1$	$k'_{2/3}$	$(a-x')$	x'
4	4	0.0801	3.2419	0.00263	0.00900		
9	5	0.1819	3.1401	0.00278	0.00960		
14	5	0.2804	3.0416	0.00274	0.00900		
19	5	0.3782	2.9438	0.00286	0.00960		
24	5	0.4731	2.8489	0.00284	0.00901	3.232	0.090
30	6	0.5903	2.7317	0.00303	0.01000	3.057	0.265
36	6	0.7062	2.6158	0.00315	0.01000	2.892	0.430
42	6	0.8208	2.5012	0.00325	0.01026	2.735	0.587
48	6	0.9310	2.3910	0.00325	0.00945	2.583	0.739
54	6	1.0438	2.2782	0.00351	0.01100	2.446	0.876
60	6	1.1435	2.1785	0.00321	0.01000	2.314	1.008
66	6	1.2415	2.0705	0.00368	0.01050	2.189	1.133
73	7	1.3599	1.9641	0.00327	0.00986	2.050	1.272
81	8.5	1.4913	1.8307	0.00359	0.00988	1.895	1.427

Versuchsreihe XIX (Fortsetzung).

Stromstärke: 1 Amp.
Temp. 40° C. $a = 3.3220$ g

extrapoliert nach $k_1 = 0.00403$

t	Δt	x	$(a-x)$	$0.4343\,k'_1$	$k'_{2/3}$	$(a-x')$	x'
89	7.5	1.6021	1.7199	0.00363	0.00960	1.768	1.554
96	7	1.6984	1.6236	0.00357	0.00943	1.657	1.665
104	7	1.8081	1.5139	0.00380	0.01050	1.539	1.783
112	8	1.9149	1.4071	0 00399	0.01050	1.429	1.893
120	8	2.0099	1.3121	0.00379	0.00937	1.326	1.996
129	9	2.1099	1.2121	0.00382	0.00967	1.220	2.102
138	9	2.2083	1.1137	0.00409	0.01000	1.119	2.203
148	10	2.3005	1.0215	0.00375	0.00870	1.021	2.301
158	10	2.3887	0.9333	0.00392	0.00900	0.9298	2.3922
170	12	2.4911	0.8309	0.00420	0.00927	0.8318	2.4902
182	12	2.5807	0.7413	0.00413	0.00868	0.7440	2.5780
197	15	2.6868	0.6352	0.00448	0.00723	0.6473	2.6747
212	15	2.7672	0.5548	0.00392	0.00758	0.5631	2.7589
231	19	2.8552	0.4668	0.00395	0.00726	0.4721	2.8499
256	25	2.9534	0.3686	0.00414	0.00706	0.3685	2.9535

k_1 Mittel aus den letzten 13 Gliedern: 0.00403.

Versuchsreihe XX.

Stromstärke: 1 Amp.
Temp. 40° C. $a = 6.1678$ g in 500 ccm

extrapoliert nach $k_1 = 0.00364$

t	Δt	x	$(a-x)$	$0.4343\,k_1$	$k'_{2/3}$	$(a-x')$	x'
5	5	0.1060	6.0618	0.00149	0.00600		
15	10	0.3192	5.8486	0.00156	0.00660		
25	10	0.5320	5.6358	0.00161	0.00690		
35	10	0.7326	5.4352	0.00157	0.00630		
47	12	0.9854	5.1824	0.00172	0.00675		
57	10	1.1955	4.9723	0.00180	0.00720		
67	10	1.4063	4.7615	0.00188	0.00750		
77	10	1.6167	4 5511	0.00196	0.00720	6.116	0.052
87	10	1.8244	4 3434	0.00203	0.00810	5.624	0.544
97	10	2.0314	4.1364	0.00212	0.00780	5.172	0.996
109	12	2.2820	3.8858	0.00226	0 00825	4.677	1.491
119	10	2.4868	3.6810	0·00235	0.00840	4.301	1.867
130	11	2.7106	3.4572	0.00248	0.00846	3.922	2.246
140	10	2.9036	3.2642	0.00249	0.00870	3.608	2.560
145	5	3.0022	3.1656	0.00267	0.00900	3.459	2.709
151.5	6.5	3.1302	3.0377	0.00275	0.00969	3.275	2.893
157	5.5	3.2394	2.9284	0.00289	0.00927	3.135	3.033
163.5	6.5	3.3635	2.8043	0.00289	0.00969	2.969	3.199
169.5	6	3.4786	2.6892	0.00304	0.00950	2.823	3.345
175.5	6	3.5898	2.5780	0.00306	0.01000	2.685	3.483
182	6.5	3.7121	2.4557	0.00325	0.01015	2.543	2.625
188	6	3.8220	2.3458	0.00332	0.01050	2.418	3.750
194	6	3.9293	2.2385	0.00339	0.00933	2.300	3.868
200	6	4.0258	2.1420	0.00319	0.00950	2.187	3.981
207.5	7.5	4.1487	2.0191	0.00342	0.01000	2.054	4.114
215	7.5	4.2621	1.9057	0.00335	0.00960	1.929	4.239

Versuchsreihe XX (Fortsetzung).

Stromstärke: 1 Amp.
Temp. 40° C. $a = 6.1678$ g in 500 ccm extrapoliert nach $k_1 = 0.00364$

t	Δt	x	$(a-x)$	$0.4343\ k_1$	$k'_{2/3}$	$(a-x')$	x'
222	7	4.3670	1.8008	0.00351	0.00986	1.819	4.349
229	7	4.4709	1.6969	0.00369	0.01028	1.715	4.453
237	8	4.5811	1.5867	0.00365	0.01013	1.604	4.564
245	8	4.6836	1.4842	0.00363	0.00987	1.500	4.668
254	9	4.7929	1.3749	0.00369	0.01217	1.391	4.777
263	9	4.8922	1.2756	0.00361	0.01133	1.290	4.878
273	10	4.9942	1.1736	0.00363	0.00930	1.186	4.982
283	10	5.0763	1.0915	0.00315[1]	0.00660	1.091	5.077
294	11	5.1755	0.9923	0.00367	0.00900	0.9947	5.173
306	12	5.2705	0.8978	0.00364	0.00822	0.8995	5.268
319	13	5.3643	0.8035	0.00368	0.00783	0.8067	5.361
333	14	5.4504	0.7174	0.00352	0.00742	0.7173	5.451

k_1 Mittel aus den letzten 11 Gliedern: 0.00364.

[1] Der Wert 0.00315 wurde beim Mittel nicht berücksichtigt, da er zweifelsohne mit einem groben Beobachtungsfehler behaftet ist.

Die Werte für k'_1 steigen anfangs an und schwanken in den letzten Phasen um einen Mittelwert, der aus dem lokalen Geschwindigkeitskoëffizienten der letzten Glieder als arithmetisches Mittel berechnet wurde. Mit dieser „mittleren Konstanten“ wurde unter Benutzung der unter Δt angegebenen Werte die Kurve für x' nach der Formel

$$\ln \cdot (a-x) = \ln \cdot a - kt$$

rückwärts extrapoliert.

Die so gefundenen Werte für $(a-x')$ und x' finden sich in der 5. und 6. Kolonne.

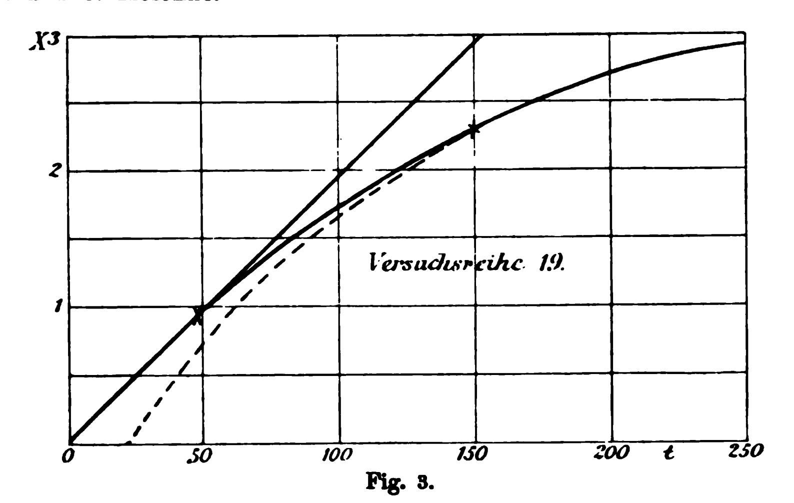


Fig. 3.

In den Figuren 3 und 4 sind sowohl x als x' als Funktionen t in einem Koordinatensystem aufgetragen. Die Kurve für x giebt ein Bild des Verlaufes der Reaktion. Setzt man t für den Punkt, wo x' die t-Axe schneidet $= 0$, so zeigt die punktierte Kurve von x', wie das Bild der Reaktion sich gestalten müfste für den Fall, dafs

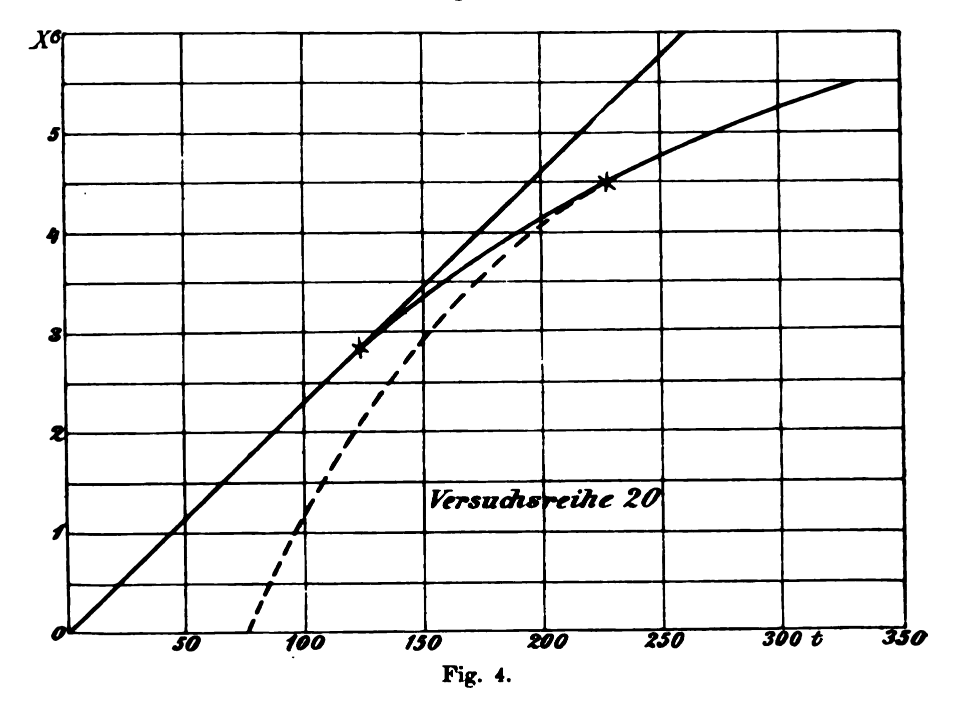


Fig. 4.

diese auf ihrem ganzen Verlaufe von der ersten Ordnung wäre. Die gerade Linie, an welche x asymptotisch verläuft, stellt das Faraday'sche Gesetz dar. Aus beiden Versuchsreihen ist sehr schön zu sehen, wie anfangs die Reaktion dem Faraday'schen Gesetze folgt, dann dieses verläfst und schliefslich monomolekular wird.

Setzt man im Ausdruck für das Faraday'sche Gesetz

$$\frac{dx}{dt} = k,$$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^0,$$

so sehen wir die Reaktion in dem Übergangsstück die Formeln von

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a-x)^0$$

bis

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a-x)^1$$

durchlaufen.

Während der Exponent die Werte von 0—1 durchläuft, ändert sich gleichzeitig k vom elektrochemischen Äquivalent des Kupfers: (0.0197) bis zur mittleren Konstanten der betreffenden Kurve.

Diese Anschauung wird auch durch den Gang der Werte für $k'_{2/3}$ bestätigt. Sie steigen zu Anfang des Versuches an, bleiben dann nahezu konstant und nehmen gegen den Schlufs der Versuchsreihe wieder ab.

Diese Beziehungen sind aus der graphischen Darstellung (Fig. 3 und 4) weit besser zu ersehen, als durch Vergleichung der Zahlenwerte von k'_1 und $k'_{2/3}$. Dies ist auch sehr leicht erklärlich. Ein Blick auf die Fig. 2 zeigt, dafs die Kurven von k_1 und $k_{2/3}$ in ihrem oberen Teil, d. h. bei höheren Konzentrationen, sehr wenig von einander verschieden sind und dafs erst bei kleinen Konzentrationen die Kurven deutlich verschiedene Formen annehmen. Die Konzentrationen, die nun hier in Betracht kommen, betragen ungefähr das 10fache von den Anfangskonzentrationen der Versuchsreihe I. Kein Wunder, wenn der Gang der Werte von $k'_{2/3}$ durch die Versuchsfehler teilweise verdeckt ist. Aus diesem Grunde wurde es auch unterlassen, noch andere Geschwindigkeitsformeln mit Bruchexponenten auf partielles Zusammenfallen mit dem Reaktionsverlauf zu prüfen. Auch $k'_{2/3}$ wurde in den folgenden Versuchen nicht mehr berechnet.

Dieselben Versuche wurden in drei weiteren Reihen mit einem verbesserten Apparate wiederholt. Der Apparat ist derselbe, der im zweiten Teil der Arbeit verwendet wurde und dort beschrieben ist.

Die Versuchsfehler wurden noch dadurch vermindert, dafs gröfsere Elektroden (von 30 qcm einseitiger Fläche) zur Verwendung kamen. Dadurch war die Möglichkeit gegeben viel gröfsere Mengen Kupfer auf einmal auszuscheiden. Während der ganzen Versuchsdauer wurde die Klemmenspannung beobachtet. Die jeweilen angegebenen Werte für die Klemmenspannung sind stets das Mittel aus 4—6 Beobachtungen. Die Messung der Klemmenspannung erfolgte mittels eines über das Elektrolysiergefäfs geschalteten Galvanometers. Aufserdem wurde von Zeit zu Zeit der Versuch unterbrochen, 50 ccm der Lösung herauspipettiert, davon die spezifische Leitfähigkeit bestimmt und nachher wieder zurückgegossen.

Die Versuche sind in den Reihen XXI, XXII, XXIII und den zugehörenden Figuren 5, 6, 7 mitgeteilt.

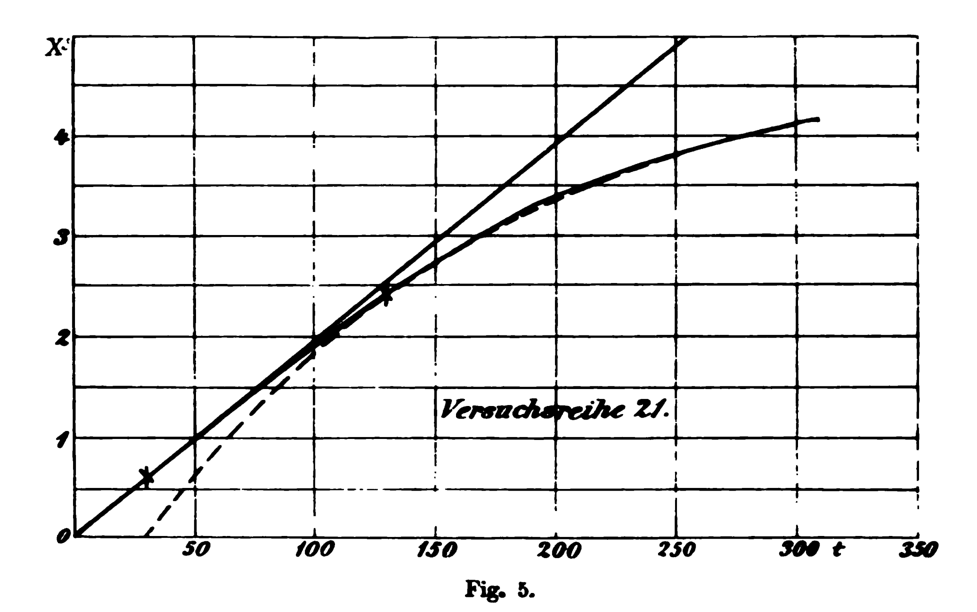


Fig. 5.

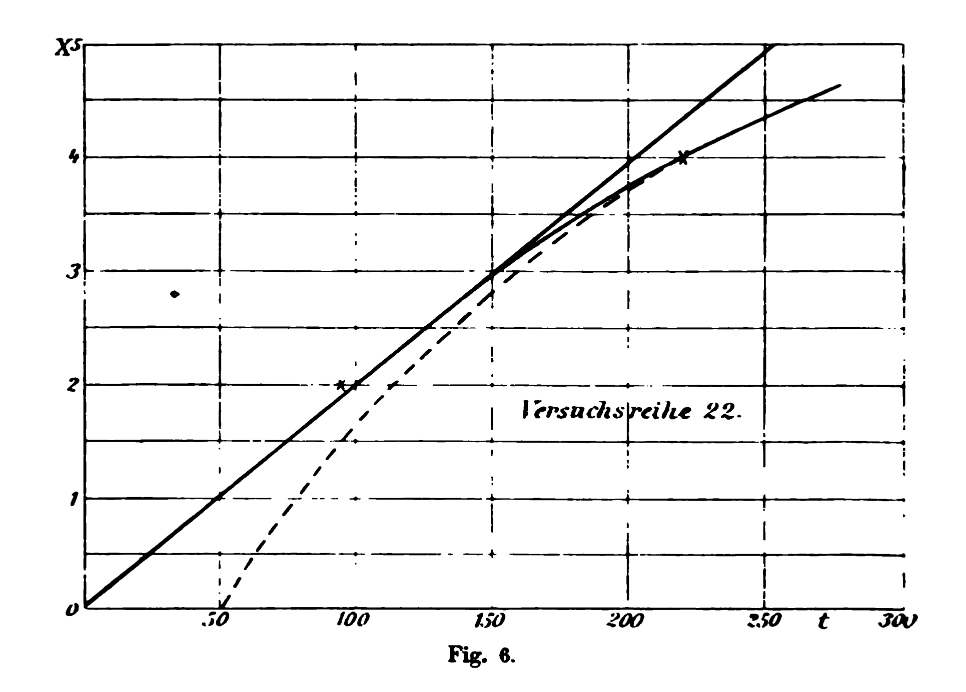


Fig. 6.

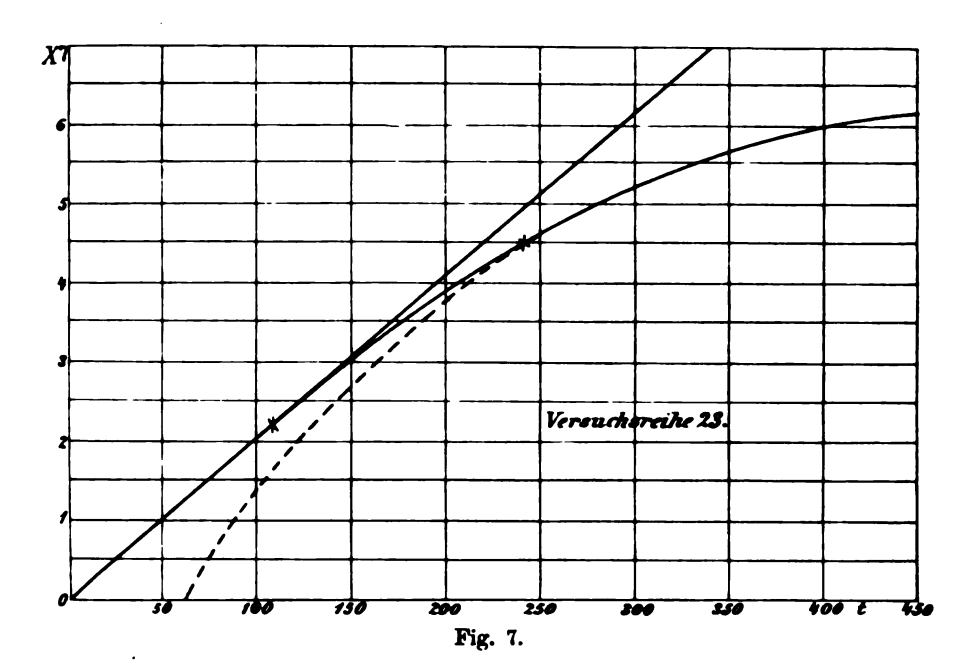


Fig. 7.

Versuchsreihe XXI.

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 25° C. a = 5.1495 g Cu in 750 ccm
Elektrodengröfse 30 ccm einseitig
extrapoliert nach k_1 = 0.00262

t	Δt	x	$(a-x)$	$0.4343 k'_1$	$(a-x')$	(x')	Klemm.-Spanng.[2]	Leitf.[1]
15	15	0.2926	4.8569	0.00169	a = 5.150		3.36	0.8662
27	12	0.5244	4.6251	0.00177			3.33	
37	10	0.7118	4.4377	0.00180	4.905	0.245	3.45	
47	10	0.8937	4.2558	0.00182	4.617	0.533	3,35	
59	12	1.1227	4.0268	0.00200	4.294	0.856	3.36	
72	19	1.3643	3.7852	0.00207	3.971	1.179	3.38	0.8486
84	12	1.5772	3.5723	0.00210	3.693	1.457	3.35	
96	12	1.7931	3.3564	0.00226	3.436	1.714	3.44	
108	12	1.9929	3.1566	0.00222	3.196	1.954	3.36	
120	12	2.1964	2.9531	0.00241	2.973	2.177	3.39	
129	9	2.3331	2.8164	0.00229	2.815	2.335	3.49	0.8334
141	12	2.5154	2.6341	0.00242	2.619	2.531	3.46	
153	12	2.7013	2.4482	0.00265	2.434	2.716	3.52	
171	18	2.9646	2.1849	0.00275	2.185	2.965	3.51	
190	19	3.2459	1.9036	0.00315	1.948	3.202	3.53	
205	15	3.4156	1.7339	0.00270	1.780	3.370	3.47	0.8334
220	15	3.5527	1.5968	0.00239	1.626	3.524	3.49	
235	15	3.6936	1.4559	0.00267	1.486	3.664	3.51	
255	20	3.8541	1.2954	0.00254	1.316	3.834	3.49	
276	21	3.9981	1.1514	0.00244	1.169	3.996	3.46	
296	20	4.1216	1.0285	0.00245	1.028	4.122	3.50	
308	12	4.1933	0.9562	0.00264	0.9562	4.193	3.49	0.8284

k_1 Mittel aus den letzten 10 Gliedern: 0.00262.

[1] Leitfähigkeit der reinen Säure: 0.8257.

[2] in Volt.

Versuchsreihe XXII.

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 25° C. $a = 6.3898$ g Cu in 750 ccm
extrapoliert nach $k_1 = 0.00250$

t	$\varDelta t$	x	$(a-x)$	$0.4343\,k'_1$	$(a-x')$	x'	Klemm.-Spannung	Leitf.
15	15	0.2960	6.0938	0.00137			3.10	0.8684
30	15	0.5969	5.7929	0.00147	$a = 6.390$		3.22	
45	15	0.8908	5.4990	0.00151			3.27	
61	16	1.2091	5.1807	0.00162	6.307	0.353	3.29	
76	15	1.4980	4.8918	0.00167	5.538	0.852	3.30	0.8563
91	15	1.7879	4.6019	0.00176	5.079	1.311	3.29	
108.5	17.5	2.1256	4.2642	0.00189	4.593	1.797	3.25	
124.5	16	2.4365	3.9533	0.00206	4.189	2.201	3.33	
139.5	15	2.7120	3.6778	0.00209	3.842	2.548	3.35	
153.5	14	2.9631	3.4267	0.00219	3.545	2.845	3.34	0.8410
165.5	12	3.1584	3.2314	0.00212	3.309	3.081	3.35	
178	12.5	3.3599	3.0299	0.00224	3.079	3.311	3.35	
190	12	2.5447	2.8451	0.00228	2.875	3.516	3.36	
202	12	3.7194	2.6704	0.00229	2.681	3.709	3.36	0.8370
216	14	3.9161	2.4737	0.00237	2.474	3.916	3.38	
230	14	4.1082	2.2816	0.00251	2.282	4.118	3.39	
244	14	4.2785	2.1113	0.00241	2.106	4.284	3.40	
259	15	4.4608	1.9290	0.00261	1.932	4.468	3.37	
275	15	4.6181	1.7717	0.00246	1.772	4.618	3.37	0.8284

k_1 Mittel aus den letzten 4 Gliedern: 0.00250.

Versuchsreihe XXIII.

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 25° C. $a = 7.1793$ g in 750 ccm
extrapoliert nach $k_1 = 0.00227$

t	$\varDelta t$	x	$(a-x)$	$0.4343\,k'_1$	$(a-x')$	x'	Klemm.-Spannung	Leitf.
20	20	0.3970	6.7823	0.00124			3.07	0.8969
45	25	0.8921	6.2872	0.00132			3.09	
70	25	1.3905	5.7888	0.00143	6.928	0.251	3.13	
90	20	1.7872	5.3921	0.00154	6.079	1.100	3.15	
110	20	2.1788	5.0005	0.00164	5.476	1.703	3.20	0.8806
125	15	2.4546	4.7247	0.00164	5.063	2.116	3.27	
145	20	2.8454	4.3339	0.00184	4.561	2.618	3.29	
157	12	3.0723	4.1070	0.00195	4.283	2.896	3.30	
169	12	3.2790	3.9093	0.00187	4.023	3.156	3.35	0.8410
181	12	3.4805	3.6988	0.00192	3.778	3.401	3.31	
193	12	3.6708	3.5085	0.00191	3.549	3.630	3.31	
205	12	3.8678	3.3115	0.00208	3.333	3.846	3.38	
217	12	4.0504	3.1289	0.00205	3.130	4.049	3.34	
231	14	4.2672	2.9121	0.00223	2.909	4.270	3.43	0.8410
240	9	4.4014	2.7779	0.00227	2.776	4.403	3.34	
255	15	4.6115	2.5678	0.00228	2.566	4.613	3.43	
270	15	4.7987	2.3806	0.00219	2.373	4.806	3.34	
285	15	4.9807	2.1986	0.00230	2.194	4.985	3.31	
300	15	5.1459	2.0334	0.00226	2.028	5.151	3.42	0.8370
317	17	5.3156	1.8637	0.00223	1.856	5.323	3.38	
335	18	5.4892	1.6901	0.00236	1.689	5.490	3.36	
353	18	5.6440	1.5353	0.00235	1.538	5.641	3.40	
370	17	5.7728	1.4065	0.00224	1.407	5.772	3.40	
390	20	5.9153	1.2640	0.00232	1.267	5.912	3.37	0.8284
410	20	6.0381	1.1412	0.00222	1.141	6.038	3.34	
435	25	6.1813	0.9980	0.00233	1.002	6.177	3.33	
466	31	6.3275	0.8518	0.00222	0.852	6.327	3.38	0.8267

k_1 Mittel aus den letzten 13 Gliedern: 0.00227.

Die Klemmenspannung steigt anfänglich ziemlich rasch an bis die Konzentration auf ungefähr 5—4.8 g in 750 ccm gesunken ist, dann steigt sie nur noch sehr langsam bis zu Ende des Versuchs. Die Schwankungen, welche die Zahlen aufweisen, sind darauf zurückzuführen, daſs die Kathoden beim Auswechseln oft ganz kleine Verbiegungen erlitten, wodurch der Leitungswiderstand des Troges etwas verändert wurde.

Ganz analog mit der Klemmenspannung verändert sich die Leitfähigkeit der Lösung. Sie nimmt zuerst rascher, dann nur sehr langsam ab und bleibt in den letzten Phasen, wo die Reaktion monomolekular wird, nahezu ganz konstant.

Reihe XXII zeigt leider nur noch ein ganz kurzes Stück der monomolekularen Reaktion, da sie wegen Versagen des Rührers abgebrochen werden muſste.

Der Verdacht liegt nahe, daſs der monomolekularen Verlauf auch nur ein Durchgangsstadium sei, wie dies mit dem $^2/_3$ molekularen Verlauf der Fall ist, und daſs, wenn der Versuch nur lange genug fortgesetzt würde, die Reaktionsgeschwindigkeit durch Formeln auszudrücken sei, in welchen andere Exponenten z. B. unechte Brüche oder ganze Zahlen für die Potenz von $(a-x)$ in Betracht kämen. Dann würde in der Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^n$$

n nicht nur von 0—1 variabel sein, sondern würde, von 0 an immer langsamer steigend, alle Werte bis zu einem beliebigen Grenzwert, der gröſser als 1 ist, annehmen können.

Die Versuchsreihen konnten nicht weit genug fortgeführt werden, um diesen Verdacht zu entkräften, denn auſser der bei diesen langen Versuchsreihen sich geltend machenden Summation der Beobachtungsfehler kommen mit steigender Verdünnung auch noch Verluste an Kupfer in Betracht, die durch das Auswechseln der Kathoden bedingt werden. Jedesmal wenn eine Elektrode ausgewechselt wird, bleiben einige Tropfen der Lösung an ihr hängen; diese können aber meistens neben den 500 bezw. 750 ccm der Lösung vernachlässigt werden. Wenn man aber bedenkt, daſs diese Auswechselung im Verlaufe einer Versuchsreihe circa 30 mal stattfindet, und daſs am Anfang die Lösung etwa die 10 fache Konzentration besitzt, wie am Ende, so ist leicht einzusehen, daſs die wirklich in der Lösung befindliche Menge $(a-x)$ eine andere sein muſs, als

die aus den gewogenen Mengen von x berechnete. Diese Fehler sind allerdings klein und kommen erst in Betracht, wenn die Verarmung der Lösung an Kupfer schon so weit vorgeschritten ist, dafs $(a-x)$ selbst sehr klein geworden ist. Alle Versuche wurden aber vor dem Zutreffen dieses Umstandes unterbrochen.

Obgleich man aus diesen letzten Versuchsreihen nichts über den weiteren Verlauf der Reaktion ersehen kann, so weisen doch alle früheren Versuchsreihen darauf hin, dafs die monomolekulare Reaktion nicht mehr verlassen wird, indem in allen früheren Versuchen die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)$$

bestätigt gefunden wurde. Ich erinnere an die Versuchsreihen I und II, die von einer Anfangskonzentration von 0.3 g bis zu einer Endkonzentration von 0.008 g in 500 ccm fortgeführt wurden.

II. Ermittelung der Abhängigkeit der monomolekularen Konstante von Stromstärke, Stromdichte und Temperatur.

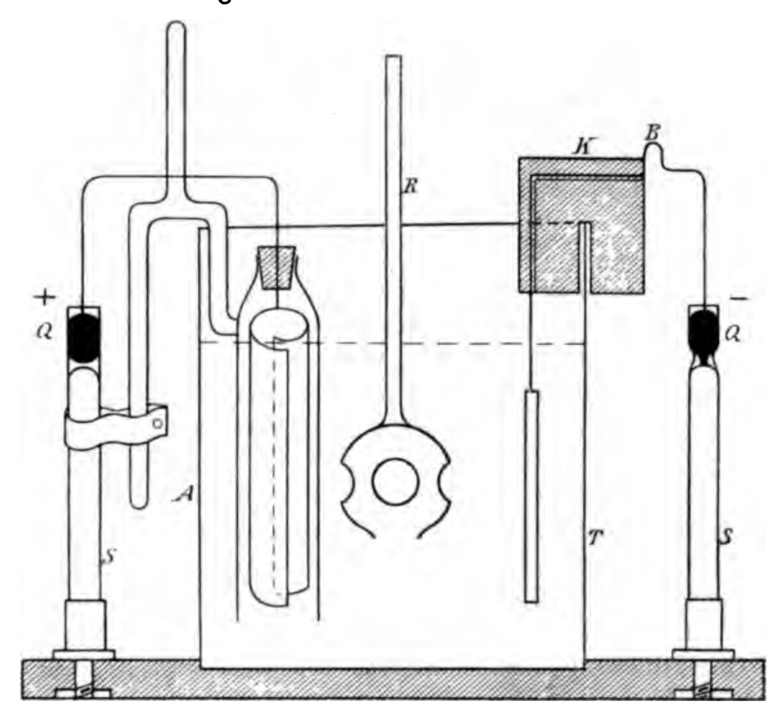
Nachdem das Gebiet umgrenzt war, in welchem die Abscheidung des Kupfers als eine Reaktion der ersten Ordnung verläuft, konnte zur Bestimmung der absoluten Gröfse der Konstante geschritten werden.

Der Apparat.

Da zu diesen Versuchen der anfänglich gebrauchte Apparat zu grob und unzuverlässig war, so wurde er teilweise abgeändert.

Die Schaltung blieb im wesentlichen dieselbe, nur dafs das Mefsinstrument durch ein feineres ersetzt wurde. In den Stromkreis wurde ein Widerstand von $^1/_{100}$ Ohm, wie er zum Siemens'schen Torsionsgalvanometer gebraucht wird, eingeschaltet. Über diesem befand sich in Nebenschlufs ein Dezi-Millivoltmeter (von Keiser und Schmidt) mit einem Mefsbereich von 0—16 Millivolt und einer Teilung in Dezimillivolt. Die Stromstärke konnte so zwar auch nur auf ein Hundertstel Ampère genau abgelesen, aber viel feiner eingestellt werden. Eine Aichung des Widerstandes, über welchen das Instrument geschaltet war, ergab statt 0.01 Ohm 0.01012 Ohm.

Dieser Fehler wurde bei der Einstellung auf verschiedene Stromstärken berücksichtigt.



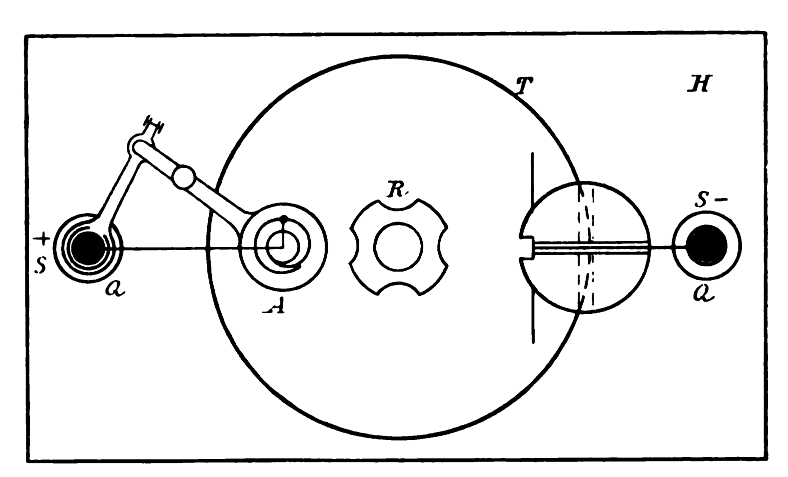


Fig. 8.

Die Elektrolysierzelle (*T*), vergl. Fig. 8, bestand aus einem dünnwandigen, oben abgeschliffenen Glasgefäfs, welches in eine Vertiefung

einer Hartgummiplatte (*H*) eingelassen war. Das Gefäſs hatte anfangs 300 ccm Inhalt, wurde aber später durch ein solches von 700 ccm Inhalt ersetzt. Auf beiden Seiten des Gefäſses trug die Hartgummiplatte kleine Glassäulchen (*S*), welche mittels Metallfassung auf die Platte aufgeschraubt waren. Die Glassäulchen trugen oben Quecksilbernäpfe (*Q*).

Die Anode (*A*) war wieder in eine weite Glasrösre eingekapselt. Ein seitlich angeschmolzenes Rohr zum Entweichen des Sauerstoffes diente zugleich als Träger zur Befestigung des ganzen Anodenapparates an eines der Glassäulchen. Der Elektrodenstiel durchbohrte den Kautschukpropfen, welcher das Rohr oben abschloſs und war so umgebogen, daſs er in den Quecksilbernapf des zugehörigen Glassäulchens tauchte.

Zur Fixierung der Kathoden diente ein Hartgummiklötzchen (*K*), das zwei schmale aber tiefe Kerben trug. Die eine an der unteren Seite diente zum Aufsetzen des Klötzchens auf die Glaswand. Die andere dazu senkrechte an der oberen Seite diente zum Einklemmen des Elektrodenstiels. Dieser war so gekrümmt, daſs er sich in die Nute des Klötzchens einschmiegte und zu gleicher Zeit in den Quecksilbernapf tauchte. Eine kleine bügelartige Ausbiegung (*B*) diente zum Aufhängen der Elektrode in der Wage. Dadurch, daſs der eine Quecksilbernapf sich im unteren Teil stark verengte, war die Lage des Kathodenstiels und somit der Kathode fixiert. In die Quecksilbernäpfe tauchten auſser den Elektrodenstielen noch die Zuleitungsdrähte von der Stromquelle und bei den Versuchen XXI, XXII und XXIII die Enden der Galvanometerleitung.

Die Unterbrechung des Stromes und Auswechselung der Elektroden gestaltete sich sehr einfach. Das Hartgummiklötzchen wurde mit der Kathode einfach von der Gefäſswand abgehoben. Die Kathode wurde abgewaschen, dann sorgfältig vom Hartgummiklötzchen losgelöst und dann wie früher weiterbehandelt.

(Siehe Fig. 9, S. 305.)

In Fig. 9 ist noch eine Übersicht über den gesamten Apparat, mit Thermostat und Elektromotoren gegeben.

Versuchsmethode.

Die Versuchsmethode war ganz dieselbe wie bei den früheren Versuchen, nur daſs keine langen Versuchsreihen mehr ausgeführt

wurden. Bei jedem Versuche wurde nur in je drei Intervallen beobachtet und aus den so gefundenen Werten das Mittel genommen. Der Verlauf der Reaktion war ja als monomolekular bekannt und es handelte sich nur um die Feststellung der absoluten Gröſse von k_1.

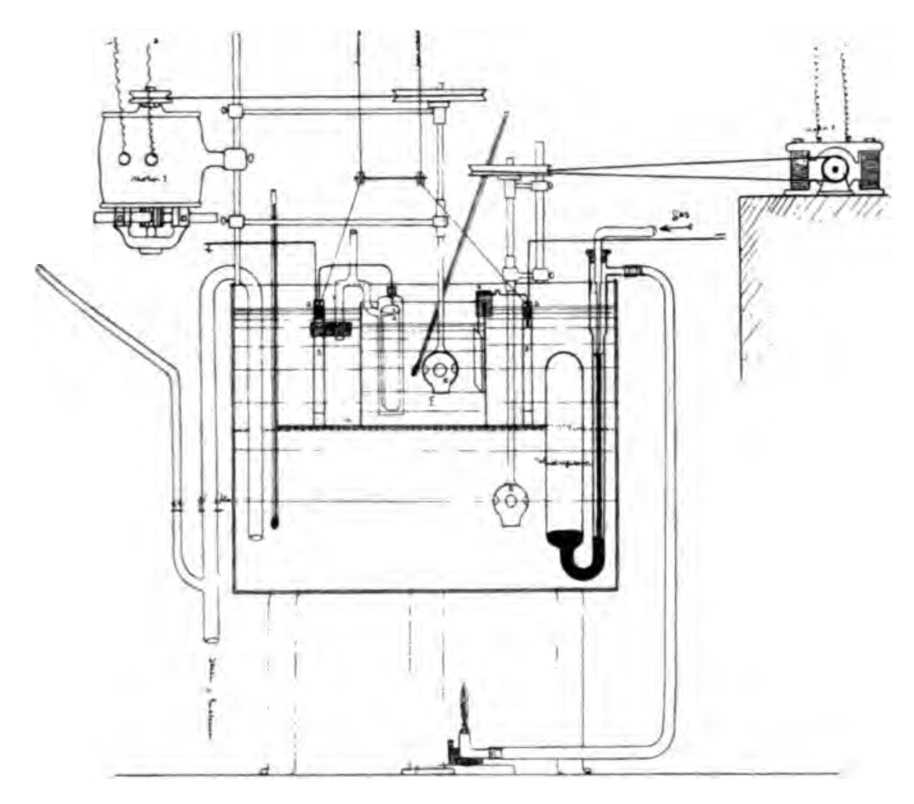


Fig. 9.

Einfluſs des Rührens.

Bevor irgend welche weiteren Versuche unternommen werden konnten, muſsten die Differenzen in den Konstanten verschiedener Reihen mit sonst gleichen Bedingungen erklärt sein. Ein Verdacht, daſs sowohl die Geschwindigkeit des Rührens als auch die jeweilige relative Lage des Rührers nicht ohne Einfluſs auf die Geschwindigkeit der Reaktion sei, hat sich, wie schon oben erörtert wurde, bestätigt.

Bisher war der Apparat nach jeder Versuchsreihe zur neuen Beschickung auseinandergenommen und der Rührer nach der frischen Zusammenstellung wieder eingesetzt worden, ohne dafs darauf geachtet worden wäre, dals er jedesmal genau dieselbe relative Lage zu den Elektroden und Gefäfswänden einnahm. Aufserdem hatte die Tourenzahl von Versuch zu Versuch etwas variiert.

Versuchsreihe XXVI.

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 25° C. Volumen der Lösung in allen Versuchen 300 ccm

Elektrodengröfse: 2.55 = 12.7 ccm

Versuche mit dem kleinen Rührer von 15 mm Durchmesser bei 980 bis 1000 Touren in der Minute

	t	x	$(a-x)$	k	$a = 0.2826$	
I.	10	0.0283	0.2543	0.00305	0.00305	Stellung des Rührers am seitlichen Rand des Gefäfses; etwa 5 cm von der Kathode entfernt.
	35	0.0613	0.2213	0.00303		
	86	0.1227	0.1599	0.00309		
	140	0.1761	0.1065	0.00303		
II.	10	0.0360	0.4756	0.00317	0.00320	seitlich; etwa 4 cm von der Kathode
	28	0.0963	0.4153	0.00323		
	48	0.1524	0.3592	0.00320		
					$a = 5.116$ g Cu	
II.	11	0.0400	0.4716	0.00322	0.00324	
	30	0.1028	0.4088	0.00324		
	50	0.1602	0.3514	0.00326		
					$a = 1.3060$ g Cu	
III.	5	0.0508	1.2552	0.00350	0.00353	in der Mitte; etwa 2 cm von der Kathode.
	13	0.1304	1.1756	0.00353		
	21	0.2055	1.1005	0.00355		

Versuche mit dem gröfseren Rührer von 25 mm Durchmesser

1 Amp. 26° C. $a = 0.5116$ g Cu

	t	x	$(a-x)$	k		
IV.	10	0.0556	0.4566	0.00499	0.00498	Tourenzahl etwa 1000, Stellung seitlich
	20	0.1047	0.4069	0.00497		
V.	9	0.0532	0.4584	0.00529	0.00527	Tourenzahl etwa 1000, Stellung in der Mitte
	20	0.1098	0.4018	0.00524		
					$a = 0.2739$ g Cu	
VI.	15	0.0422	0.2317	0.00485	0.00479	Tourenzahl etwa 1400, Stellung seitlich
	31	0.0785	0.1954	0.00473		
					$a = 0.3525$ g Cu	
VII.	10	0.0421	0.3104	0.00551	0.00550	Tourenzahl etwa 1400, Stellung in der Mitte
	20	0.0786	0.2739	0.00548		

In der Versuchsreihe XXVI sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt, welche zum Studium des Einflusses der

Rührverhältnisse auf die Abscheidungsgeschwindigkeit unternommen wurden. Es kamen dabei zwei Zentrifugalrührer von verschiedener Gröfse zur Verwendung. Der eine hatte einen Durchmesser von 14 mm, der andere von 25 mm.

Aus diesen wenigen Angaben ist zu ersehen, in welch' hohem Mafse die Konstante durch das Rühren beeinflufst wird. Um also bei verschiedenen Versuchen vergleichbare Resultate zu erhalten, müssen die Verhältnisse absolut die gleichen bleiben; die Hoffnung, dafs durch Steigerung der Rotationsgeschwindigkeit ein Punkt erreicht werden könne, wo die Mischung eine so vollkommene wird, dafs bei weiterer Steigerung der Rührgeschwindigkeit die Konstante nicht mehr beeinflufst würde, mufste aufgegeben werden, da einerseits der Motor an der Grenze seiner Leistungsfähigkeit angelangt war und da andererseits bei noch schnellerem Rühren ein Hinausspritzen der Flüssigkeit unvermeidlich gewesen wäre. Vielleicht ist ein solcher Punkt auch gar nicht erreichbar, so dafs bei unendlich grofser Rührgeschwindigkeit die Abscheidung des Kupfers auch in verdünnten Lösungen nach dem Faraday'schen Gesetze erfolgt?

Ferner sind hohe Rührgeschwindigkeiten noch aus einem anderen Grunde zu vermeiden. Je gröfser nämlich die Bewegung in der Flüssigkeit ist, desto mehr neigt das Kupfer dazu, sich in schwammiger Form abzuscheiden, wodurch dann, wie schon oben gezeigt, die Wägung des Niederschlages sehr erschwert wird und auch die wirksame Oberfläche der Elektroden Veränderungen erleidet. Beide Übelstände machten sich in den letzten Versuchen mit einer Tourenzahl von 1400 schon stark geltend. Der Gedanke, ohne Rühren zu arbeiten, mufste auch aufgegeben werden, indem die Diffusion nicht, und bei steigender Verdünnung immer weniger im stande ist, rasch genug die durch die Ausscheidung in der Nähe der Kathode auftretenden Verluste auszugleichen. Das Gesagte ist deutlich zu ersehen aus einer noch mit dem alten Apparate ausgeführten Versuchsreihen.

(S. Versuchsreihe XXVII, S. 308.)

Diese Versuche wurden so ausgeführt, dafs zu Anfang der Reihe der Rührer still stand. Die Werte für k_1 nahmen in steigender Verdünnung rasch ab. Nach der 5. Beobachtung wurde der Rührer angelassen. Sofort stiegen die Werte für k_1 und blieben konstant.

Versuchsreihe XXVII.

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 40° C. $a = 0.7580$ g

t	x	$(a-x)$	k_1	
10	0.0435	0.7145	0.00257	
25	0.1031	0.6549	0.00256	
41	0.1582	0.5998	0.00248	ohne Rührer
62	0.2200	0.5380	0.00240	
87	0.2814	0.4760	0.00232	
			$a = 0.4760$	
42	0.1396	0.3370	0.00357	
68	0.2049	0.2717	0.00358	
95	0.2579	0.2187	0.00355	mit Rührer
120	0.2977	0.1789	0.00354	
151	0.3415	5.1351	0.00362	

In den folgenden Versuchen wurde der Rührer so angebracht, dafs er beim Auswechseln der Lösung nicht entfernt zu werden brauchte, sondern blofs in seinen Führungen in die Höhe gehoben und nachher genau wieder in dieselbe Stelle herabgelassen werden konnte. Der Elektromotor, welcher den Rührer antrieb, wurde von einer Akkumulatorenbatterie von 24 Volt gespeist. Durch einen Vorschaltwiderstand konnte die Geschwindigkeit genau reguliert werden. Aufserdem wurde mittels eines Tourenzählers die Geschwindigkeit des Motors von Zeit zu Zeit kontrolliert.

Die Tourenzahl nahm in den ersten 20 Minuten nach dem Einschalten langsam zu, blieb dann aber, nachdem der Motor eine bestimmte Temperatur angenommen, ganz konstant. Es wurde deshalb der Rührer schon etwa 25 Minuten vor Beginn des Versuches in Thätigkeit gesetzt. Als Transmissionssaite hatte bisher einfach ein starker Bindfaden gedient. Dieser wurde nun durch eine Seidenschnur ersetzt.

Einflufs der Stromstärke bei konstanter Elektrodengröfse.

(2.5·5 = 12.5 qcm einseitige Fläche).

Von einer Lösung von 20.464 g Kupfer in Form von reinstem $CuSO_4$[1] in einem Liter maximaler Schwefelsäure wurden je 25 ccm herauspipetiert und in einem Messkolben mit maximaler Schwefelsäure auf 300 ccm verdünnt. Diese Lösung wurde einer Elektrolyse unterworfen; nach drei Beobachtungen wurde der Apparat auseinandergenommen und frisch beschickt.

[1] Merck's reinste Reagentien zu Analysenzwecken.

Da bei Stromstärken unter 0.4 Amp. bei der angewendeten Konzentration die Abscheidung sich schon dem FARADAY'schen Gesetze zu sehr nähert, als dafs die Reaktion noch mit Sicherheit als monomolekular angesehen werden dürfte; und da auch schon die Bestimmungen zu sehr den bei diesen kleinen Stromstärken auftretenden Versuchsfehlern unterworfen waren, so seien hier blofs die Versuche mit Stromstärken von 0.4 Amp. aufwärts mitgeteilt.

Versuchsreihe XXVIII.

Temp. 25° C. für alle Versuche. Elektrodengröfse: 2.5·5 = 12.5 ccm
a = 0.5116 g Cu in 300 ccm

		0.2 Amp.			
8	0.0162	0.4954	0.00174		
18	0.0372	0.4744	0.00182	0.00179	
28	0.0563	0.4553	0.00181		
					0.00178
8.5	0.0175	0.4941	0.00177		
16.5	0.0339	0.4777	0.00165	0.00177	
28	0.0585	0.4531	0.00188		
		0.4 Amp.			
7	0.0184	0.4932	0.00224		
14	0.0345	0.4771	0.00217	0.00219	
25	0.0595	0.4521	0.00215		
					0.00216
7	0.0170	0.4946	0.00210		
16	0.0407	0.4709	0.00225	0.00212	
27	0.0681	0.4435	0.00230		
		0.6 Amp.			
12	0.0361	0.4747	0.00270		
27	0.0792	0.4324	0.00271	0.00271	
39	0.1103	0.4013	0.00271		
					0.00272
12	0.0373	0.4743	0.00272		
28	0.0823	0.4293	0.00272	0.00272	
50	0.1376	0.3740	0.00272		
		0.8 Amp.			
10	0.0346	0.4770	0.00304		
22	0.0751	0.4365	0.00299	0.00304	
43	0.1343	0.3773	0.00308		
					0.00301
10	0.0340	0.4776	0.00299		
25	0.0802	0.4314	0.00296	0.00298	
45	0.1362	0.3754	0.00299		

Versuchsreihe XXVIII (Fortsetzung).

Temp. 25° C. für alle Versuche. Elektrodengröfse: 2.5·5 = 12.5 ccm

a = 0.5116 g Cu in 300 ccm

1 Amp.

10	0.0360	0.4756	0.00317		
28	0.0963	0.4153	0.00323	0.00320	
48	0.1524	0.3592	0.00320		
					0.00322
11	0.0400	0.4716	0.00322		
30	0.1028	0.4088	0.00324	0.00324	
50	0.1602	0.3514	0.00326		

1.2 Amp.

10	0.0388	0.4728	0.00343		
26	0.0949	0.4167	0.00342	0.00338	
45	0.1483	0.3633	0.00330		
					0.00336
10	0.0380	0.4736	0.00335		
26	0.0930	0.4186	0.00331	0.00334	
49	0.1584	0.3522	0.00335		

1.4 Amp.

10	0.0412	0.4704	0.00364		
22	0.0840	0.4276	0.00354	0.00358	
39	0.1396	0.3720	0.00355		
					0.00363
10	0.0417	0.4699	0.00369		
22	0.0871	0.4245	0.00368	0.00368	
37	0.1377	0.3739	0.00368		

1.6 Amp.

8	0.0344	0.4772	0.00377		
18	0.0748	0.4368	0.00381	0.00380	
31	0.1224	0.3892	0.00383		
					0.00383
10	0.0435	0.4681	0.00386		
20	0.0832	0.4284	0.00387	0.0386	
32	0.1267	0.3849	0.00386		

Zusammenstellung.

Stromstärke	k	Differenz
0.2 Amp.	0.00178	
0.4 ,,	0.00216	38
0.6 ,,	0.00272	56
0.8 ,,	0.00301	29
1.0 ,,	0.00322	21
1.2 ,,	0.00336	14
1.4 ,,	0.00363	27
1.6 ,,	0.00383	20

In Versuchsreihe XXVIII finden sich zwei parallele Versuchsreihen mit den Stromstärken 0.4—1.6 Amp. angeführt. In Fig. 10 sind die Konstanten als Funktionen der Stromstärke graphisch dargestellt.

Aus diesen Versuchen ist trotz der grofsen Schwankungen zu sehen, dafs die Konstanten eine hyperbolische Funktion der Stromstärke darstellen, die sich sehr einer linearen Funktion nähert.

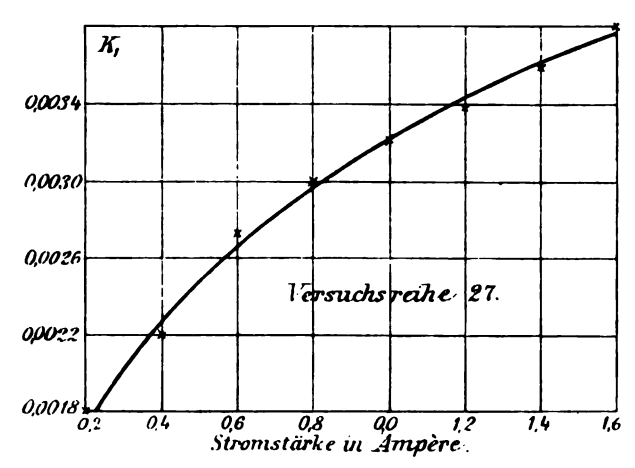


Fig. 10.

Die grofsen Unregelmäfsigkeiten der Versuchsergebnisse weisen darauf hin, dafs durch das Auseinandernehmen und neue Zusammensetzen des Apparates zwischen einzelnen Versuchen trotz aller Vorsicht die gegenseitige Lage von Rührer und Elektroden kleine Veränderungen erlitten hat, so dafs die Resultate nicht unbedingt vergleichbar sind.

Um nun aber die Abhängigkeit von Stromstärke, die Geschwindigkeit der Reaktion an wirklich vergleichbaren Zahlen studieren zu können, wurde die Versuchsweise dahin abgeändert, dafs die Konstanten bei verschiedener Stromstärke innerhalb einer einzigen Versuchsreihe beobachtet wurden. Es wurde zu dem Behufe in dem oben beschriebenen Apparate das Elektrolysiergefäfs von 300 ccm durch ein solches von 750 ccm Inhalt ersetzt. Es war dadurch ermöglicht, mit einem gröfseren a bei gleicher räumlicher Konzentration zu arbeiten. Dadurch wurde aber erreicht, dafs viel gröfsere Gewichtsmengen von Kupfer aus der Lösung herauselektrolysiert werden konnten, ohne dafs der prozentuale Gehalt derselben

wesentlich geändert wurde. So konnte man an ein und derselben Versuchsreihe die Abhängigkeit der Konstanten von verschiedenen Stromstärken hintereinander studieren.

Die Arbeitsweise gestaltete sich in kurzem wie folgt: Nachdem die gefüllte Elektrolysierzelle im Thermostaten konstante Temperatur angenommen und der Rührer seine regelmäfsige Tourenzahl erreicht hatte, wurde in je zwei Intervallen zuerst für 0.4, 0.6 etc. Amp. die Konstante bestimmt, indem für *a* jedesmal die nach jeder Änderung der Stromstärke noch in der Lösung vorhandene Kupfermenge in Rechnung kam.

Nach dieser Methode wurden die Versuchsreihen XXIX, XXX, XXXI, XXXII und XXXIII durchgeführt.

Versuchsreihe XXIX.

Temp. 25° C. Volumen 750 ccm

Elektrodengröfse: 2.5·5 = 12.5 ccm

t	x	$(a-x)$	k		Differenz
		I. 0.4 Amp.	$a = 1.6183$ g		
7	0.0338	1.5846	0.00131	0.00130	
14	0.0661	1.5523	0.00129		
		II. 0.6 Amp.	$a = 1.5523$ g		16
7	0.0368	1.5155	0.00146	0.00146	
16	0.0810	1.4713	0.00145		
		III. 0.8 Amp.	$a = 1.4713$ g		9
8	0.0422	1.4291	0.00158	0.00155	
16	0.0806	1.3907	0.00153		
		IV. 1.0 Amp.	$a = 1.3907$ g		8
7	0.0368	1.3539	0.00166	0.00163	
14	0.0694	1.3213	0.00159		
		V. 1.2 Amp.	$a = 1.2923$ g		9
7	0.0356	1.2567	0.00173	172	
14	0.0693	1.2230	0.00171		
		VI. 1.4 Amp.	$a = 1.2230$ g		
6	0.0300	1.1930	0.00180	0.00179	
12	0.0586	1.1644	0.00178		
		VII. 1.6 Amp.	$a = 1.1367$ g		12
6	0.0298	1.1069	0.00192	0.00191	
14	0.0675	1.0692	0.00190		

Versuchsreihe XXX.

Temp. 25° C. Volumen 750 ccm

Elektrodengröfse: 2.5·5 = 12.5 ccm

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
		I. 0.4 Amp.	$a = 1.6945$ g		
8	0.0386	1.5967	0.00131	0.00130	
16	0.0754	1.5599	0.00128		
		II. 0.6 Amp.	$a = 1.5599$ g		19
8	0.0424	1.5175	0.00150	0.00149	
16	0.0823	1.4776	0.00147		
		III. 0.8 Amp.	$a = 1.4776$ g		12
7	0.0378	1.4398	0.00161	0.00161	
15	0.0793	1.3983	0.00160		
		IV. 1 Amp.	$a = 1.3983$ g		7
7.5	0.0397	1.3586	0.00167	0.00168	
17	0.0891	1.3092	0.00169		
		V. 1.2 Amp.	$a = 1.3091$ g		12
7	0.0362	1.2318	0.00180	0.00180	
14	0.714	1.1966	0.00180		
		VI. 1.4 Amp.	$a = 1.1966$ g		9
7	0.0365	1.1601	0.00192	0.00189	
14	0.0697	1.1269	0.00186		

Versuchsreihe XXXI.

Temp. 25° C. $a = 1.6945$ g Cu in 750 ccm

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
		I. 1 Amp.			
7	0.0426	1.6519	0.00158		
14	0.0874	1.6071	0.00164	0.00162	
22	0.1336	1.5609	0.00162		
		II. 2 Amp.	$a = 1.4923$ g		44
5	0.0348	1.4575	0.00205		
11	0.0768	1.4155	0.00209	0.00206	
16	0.1086	1.3837	0.00205		
		III. 3 Amp.	$a = 1.3837$ g		26
4.5	0.0328	1.3509	0.00231		
9	0.0684	1.3183	0.00234	0.00232	
14	0.0992	1.2845	0.00231		

Versuchsreihe XXXI (Fortsetzung).

IV. 4 Amp. 35

$a = 1.2845$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
4	0.0315	1.2530	0.00272		
7	0.0537	1.2308	0.00260	0.00267	
12	0.0917	1.1928	0.00268		

V. 5 Amp. 25

$a = 1.1581$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
4	0.0309	1.1272	0.00294		
8	0.0599	1.0982	0.00288	0.00291	
12	0.0897	1.0684	0.00292		

Versuchsreihe XXXII.

Temp. 25° C. $a = 1.6945$ g in 750 ccm

Elektrodengröſse: 2.5·5 = 12.5 ccm

I. 0.5 Amp.

$a = 1.6945$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
7	0.0352	1.6593	0.00130	0.00130	
13	0.0647	1.6298	0.00130		

II. 1 Amp. 39

$a = 1.6298$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
6	0.0376	1.5922	0.00169	0.00169	
12	0.0740	1.5558	0.00168		

III. 1.5 Amp. 15

$a = 1.5558$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
5	0.0324	1.5234	0.00183	0.00184	
10.5	0.0678	1.4880	0.00184		

IV. 2 Amp. 19

$a = 1.4880$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
5	0.0342	1.4538	0.00202	0.00203	
10	0.0678	1.4202	0.00203		

V. 2.5 Amp. 24

$a = 1.4202$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
5	0.0362	1.3840	0.00224	0.00227	
10	0.0728	1.3474	0.00229		

VI. 3 Amp. 13

$a = 1.3474$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
5	0.0368	1.3106	0.00241	0.00241	
10	0.0720	1.2754	0.00239		

Versuchsreihe XXXIII.

Temp. 25° C. Elektrodengröſse: 2.5·5 = 12.5 ccm

I. 2.5 Amp.

$a = 1.4432$ g

t	x	$(a-x)$	k_1		Differenz
5.5	0.0382	1.4050	0.00212	0.00214	
11	0.0768	1.3664	0.00215		

Versuchsreihe XXXIII (Fortsetzung).

					Differenz
		II. 3 Amp.			20
			a = 1.3664 g		
t	x	$(a-x)$	k_1		
5	0.0359	1.3305	0.00231	0.00234	
10	0.0721	1.2943	0.00236		
		III. 3.5 Amp.			15
			a = 1.2943 g		
5.5	0.0404	1.2539	0.00248	0.00249	
10.5	0.0760	1.2183	0.00250		
		IV. 4 Amp.			19
			a = 1.2183 g		
5	0.0369	1.1814	0.00267	0.00268	
10	0.0730	1.1453	0.00268		
		V. 4.5 Amp.			13
			a = 1.1453 g		
7	0.0509	1.0944	0.00282	0.00281	
12	0.0849	1.0604	0.00279		
		VI. 5 Amp.			18
			a = 1.0604 g		
5	0.0348	1.0256	0.00290	0.00299	
10	0.0681	0.9923	0.00288		

Konnte die Einstellung auf eine bestimmte Stromstärke nicht rasch genug getroffen werden, so dafs das Versuchsergebnis durch stärkere Stromschwankungen unzuverlässig geworden war, so wurde die Elektrode einfach ausgewechselt und das Gewicht des ausgeschiedenen Kupfers von $(a-x)$ abgezogen. daher kommt es, dafs in einigen dieser Versuchsreihen nicht immer das angegebene a mit dem vorhergehenden $(a - x)$ übereinstimmt.

Da das Mefsbereich des in Verwendung stehenden Instrumentes nicht ausreichte, um gröfsere Stromstärken zu messen, so wurde für die Reihen XXXI, XXXII und XXXIII wieder das früher gebrauchte Voltmeter über das $^1/_{100}$ Ohm geschaltet. Die Resultate sind in Figur 11 graphisch zusammengestellt.

(S. Fig. 11, S. 316.)

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist als der Stromstärke ungefähr proportional anzusehen, obgleich die Funktionskurve der Konstanten nicht eine Gerade, sondern einen gestreckten Hyperbelast darstellt.

Einfluss der Stromdichte bei konstanter Stromstärke.

Aus der Beobachtung der Stromdichte bei gleichbleibender Stromstärke und steigender Elektrodengröfse ergiebt sich eine Be-

ziehung zwischen Geschwindigkeitskonstante und Stromdichte, welche sich durch eine abfallende, gegen die x-Axe konvexgekrümmte Funktion ausdrücken läfst.

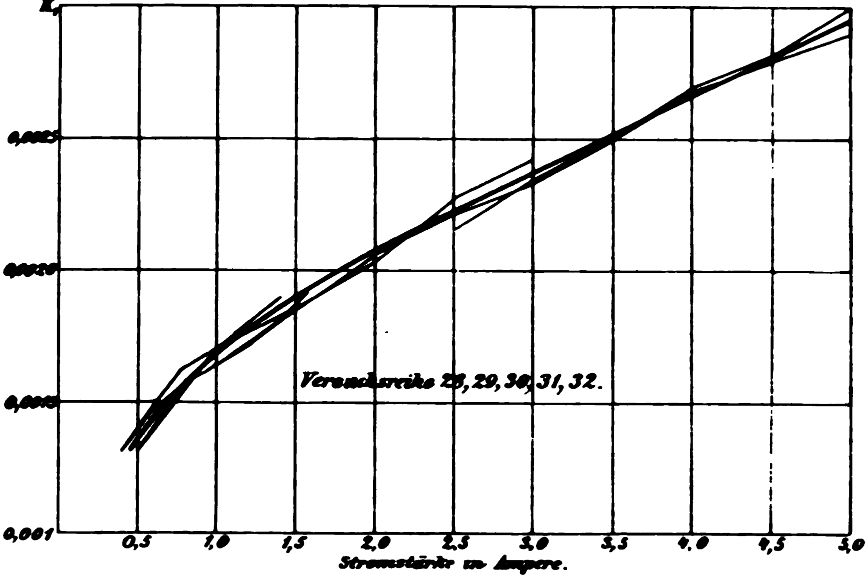


Fig. 11.

In zwei parallelen Reihen wurden diese Beziehungen für vier Punkte untersucht; die Ergebnisse finden sich in Versuchsreihe XXXIII verzeichnet und in Figur 12 graphisch dargestellt.

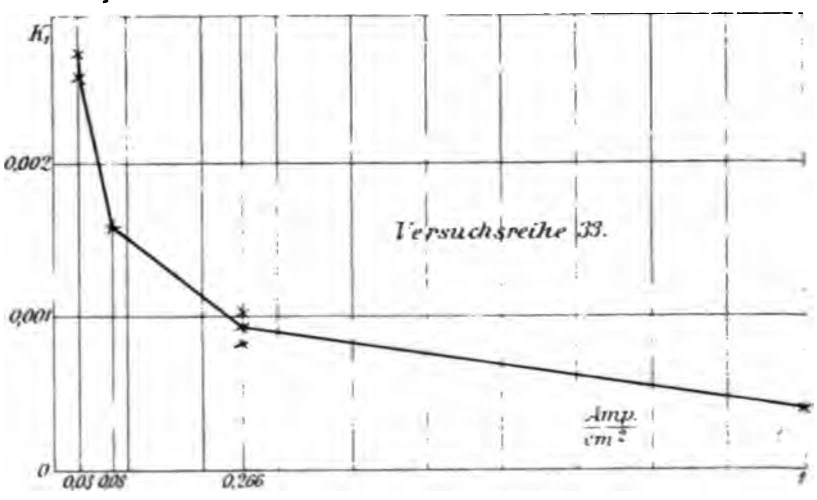


Fig. 12.

Versuchsreihe XXXIV.

Stromstärke: 1 Amp. Temp. 25° C.

Elektrodengröſse: 5·6 = 30 ccm einseitiger Fläche

t	x	$(a-x)$	k_1	
		I.		a = 0.8925 g
11	0.0581	0.8344	0.00265	
23	0.1209	0.7716	0.00274	0.00268
35	0.1723	0.7202	0.00266	
				a = 0.9308 g
10	0.0526	0.8782	0.00253	
20	0.1039	0.8269	0.00257	0.00255
30	0.1507	0.7801	0.00254	

Elektrodengröſse: 2.5·5 = 12.5 ccm einseitiger Fläche

		II.		a = 1.0692 g
7	0.0270	1.0422	0.00159	
14	0.0544	1.0148	0.00163	0.00162
25	0.0962	0.9730	0.00164	
				a = 1.6945 g
7	0.0426	1.6519	0.00158	
14	0.0874	1.6071	0.00164	0.00162
22	0.1336	1.5609	0.00162	

Elektrodengröſse: 2.5·1.5 = 3.75 ccm einseitiger Fläche

		III.		a = 0.9730 g
14	0.0388	0.9392	0.00109	
25	0.0561	0.9169	0.00104	0.00107
37	0.0805	0.8925	0.00101	
				a = 1.0684 g
7	0.0132	1.0552	0.00077	
18.5	0.0346	1.0338	0.00079	0.00078
30	0.0564	1.0120	0.00078	

Elektrodengröſse: 1·1 = 1 ccm einseitiger Fläche

		IV.		a = 0.7801 g
7	0.0053	0.7748	0.00044	
18	0.0148	0.7653	0.00046	0.0045
29	0.0235	0.7566	0.00046	
				a = 0.7202 g
6	0.0039	0.7163	0.00039	
16	0.0114	0.7088	0.00044	0.0043
26	0.0187	0.7015	0.00044	

NB. Die beiden Reihen stimmen bis auf die Werte für die Elektroden von 3.75 ccm ziemlich gut überein. Ein weiterer Versuch mit diesen Elektroden ergab für k_1 einen Wert, der ungefähr mit dem Mittel aus den obigen Versuchen zusammenfällt.

		(III.)		a = 1.6175 g
8	0.0281	1.5665	0.00096	
16	0.0532	1.5414	0.00088	95
24	0.0807	1 5414	0.00098	

Diese Erscheinung erklärt sich sehr leicht durch folgende Betrachtung.

Sind in einer Lösung zwei Arten von Ionen vorhanden, wovon die eine, in geringerer Menge vorhandene, ein kleineres Entladungspotential besitzt, so wird bei einer bestimmten Stromstärke umsomehr von diesem einen Ion ausgeschieden, je gröfser die Kathodenfläche ist, mit welcher die Lösung in Kontakt steht, d. h. je geringer das Potential ist, mit welchem elektrolysiert wird.

Denkt man sich, es werde der Einheit der Fläche in der Zeiteinheit, sei es durch Wanderung oder durch blofse mechanische Rührung, eine bestimmte Menge des betreffenden Ions zugeführt und setzt man die in der Zeiteinheit ausgeschiedene Menge dieser zugeführten Menge ungefähr proportional, so wird offenbar die ausgeschiedene Menge um so gröfser sein, je gröfser die Elektrodenfläche ist.

Einflufs der Temperatur.

Zum Schlusse sei noch eine Versuchsreihe mitgeteilt, die zur Orientierung über den Einflufs der Temperatur unternommen wurde.

Die Temperatur wurde innerhalb derselben Versuchsreihe variiert. Zuerst wurde der Thermostat auf 40° eingestellt. Nachdem drei Beobachtungen gemacht waren, konnte durch eine Hebervorrichtung ein Teil des Wassers aus dem Thermostaten abgezogen und frisches kaltes Wasser nachgefüllt werden. War die gewünschte niederere Temperatur erreicht, so wurde der Regulator eingestellt und etwa eine halbe Stunde gewartet, bis die Temperatur im ganzen Apparat dieselbe war. Nachdem dann wieder drei Beobachtungen gemacht waren, wurde von neuem Wasser abgelassen und kaltes nachgefüllt u. s. w. Während der ganzen Dauer der Versuchsreihe war der Rührer nicht abgestellt worden.

(Siehe Tabelle S. 319.)

Während gewöhnlich die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr rapid mit der Temperatur zunehmen, sehen wir hier innerhalb der beobachteten Temperaturintervalle ein ungefähr proportionales Ansteigen der Geschwindigkeit mit der Temperatur.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

Versuchsreihe XXXV.

Stromstärke: 1 Amp. Elektrodengröfse: 2.5·5 = 12.5 ccm.

I. Temp. 40° C. $a = 1.3023$ g

t	x	$(a-x)$	k_1	
6	0.0372	1.2651	0.00210	
12	0.0726	1.2297	0,00208	0.00209
20	0.1194	1.1829	0.00209	
II. Temp. 35° C.				$a = 1.4105$ g
6	0.0376	1.3729	0.00196	
12	0.0726	1.3379	0.00191	0.00193
18	0.1082	1.3023	0.00192	
III. Temp. 30° C.				$a = 1.1829$ g
6	0.0281	1.1548	0.00074	
12	0.0557	1.1272	0.00175	0.00174
18	0.0825	1.1004	0.00174	
IV. Temp. 25° C.				$a = 1.1004$ g
7.5	0.0297	1.0707	0.00157	
15	0.0602	1.0402	0.00163	0.00160
22	0.0860	1.0144	0.00161	
V. Temp. 20° C.				$a = 1.0144$ g
11	0.0352	0.9792	0.00139	
22	0.0704	0.9440	0.00142	0.00141
33	0.1026	0.9118	0.00143	

Zusammenstellung.

Temperatur	Konstante	Differenz für 1° C.
40° C.	0.00209	
		0.000032
35° C.	0.00193	
		0.000038
30° C.	0.00174	
		0.000028
25° C.	0.00160	
		0.000038
20° C.	0.00141	

1. Die elektrolytische Abscheidung des Kupfers aus seinen Lösungen verläuft mit einer Reaktionsgeschwindigkeit, welche sich durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)\,n$$

ausdrücken läfst. Ist die Lösung so konzentriert, dafs bei der angewandten Stromstärke und Stromdichte des elektrolysierenden Stromes eine Abscheidung nach dem Faraday'schen Gesetze möglich ist, so wird in obiger Formel:

$$n = 0.$$

Die Formel geht dann über in den Ausdruck für das FARADAY'sche Gesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k.$$

Beginnt durch Verdünnung der Lösung neben Kupfer sich auch noch Wasserstoff abzuscheiden, so durchläuft n mit steigender Verdünnung alle Werte von 0—1, zugleich aber ändert sich der absolute Wert von k vom elektrochemischen Äquivalent des Kupfers (0.0197 g pro Minute) bis zu einer von den jeweiligen Versuchsbedingungen abhängigen Gröfse, der monomolekularen Geschwindigkeitskonstante.

Ist eine bestimmte Verdünnung erreicht, so bleibt die Reaktion in ihrem ganzen weiteren Verlaufe monomolekular und läfst sich durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a - x)$$

ausdrücken. Man ist somit imstande, je nach Wahl der Versuchsbedingungen die Ausscheidung während einer kurzen Strecke sowohl monomolekular als $^2/_3$ molekular verlaufen zu lassen und es ist daher ein Auftreten der $^2/_3$ Potenz bei elektrolytischen Reaktionen jedenfalls nicht darauf zurückzuführen, dafs bei denselben nur die Konzentration in der Fläche der Elektrode in Betracht komme, sonst müfste die Ausscheidung stets der $^2/_3$ Formel folgen. Es ist eher anzunehmen, dafs die $^2/_3$ Formel speziellen Versuchsbedingungen zuzuschreiben ist.

2. Die Geschwindigkeitskonstante der elektrolytischen Abscheidung aus verdünnten Lösungen, d. h. die absolute Gröfse von k in obiger Gleichung wird in hohem Mafse beeinflufst durch die Heftigkeit, mit welcher die Lösung durchmischt wird. Je gröfser die Rührgeschwindigkeit, desto gröfser k.

Da für die Heftigkeit der Durchmischung (Gröfse, Rotationsgeschwindigkeit und Stellung des Rührers) kein absolutes Mafs angegeben werden kann, so wurde davon abgesehen, eine allgemeine Formel aufzustellen, welche die Beziehungen der Stromstärke, Elektrodengröfse, Volumen der Lösung und Rührung zur Reaktionsgeschwindigkeit ausdrückt.

3. Die Geschwindigkeitskonstante der elektrolytischen Reaktion ist eine hyperbolische Funktion der Stromstärke, die Hyperbel ist aber so gestreckt, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit der Stromstärke nahezu proportional gesetzt werden kann.

4. Die Geschwindigkeitskonstante der elektrolytischen Abscheidung läſst sich bei gleich bleibender Stromstärke als krummlinige gegen die Abscissenachse konvexgekrümmte Funktion der Elektrodengröſse darstellen, indem sie um so gröſser wird, je kleiner die Stromstärke ist.

5. Die Reaktionsgeschwindigkeit ändert sich innerhalb der Grenzen von 20—40° ungefähr proportional der Temperatur.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1899/1900 und Sommersemester 1900 im elektrochemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.[1] Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. RICH. LORENZ spreche ich für die Anregung und die vielfache Unterstützung, die er mir während der Ausführung derselben zu Teil werden lieſs, meinen herzlichsten Dank aus.

[1] Während der Drucklegung dieser Arbeit erschien soeben die Untersuchung von HENRY J. S. SAND. *Zeitschr. phys. Chem.* 35, 641. Es konnte aus diesem Grunde hierauf kein Bezug mehr genommen werden.

Zürich, Elektrochem. Laboratorium des eidgen. Polytechnikums, Juli 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. November 1900.

Über die Einwirkung von Natriumäthylat und Alkalien auf Arsenpentasulfid.

Von

R. F. Weinland und P. Lehmann.

Im 6. Heft des 25. Bandes dieser Zeitschrift erschien eine Abhandlung von Herrn Mc Cay „über die Einwirkung von kaustischen Alkalien und alkalischen Erden auf Arsenpentasulfid". Da wir im Anschlufs an frühere Arbeiten des einen von uns[1] seit Frühjahr 1899 über denselben Gegenstand gearbeitet haben, sehen wir uns deshalb veranlafst, unsere bis jetzt erzielten Ergebnisse zu veröffentlichen, obgleich die Reaktion noch nicht völlig geklärt ist und wir es vorgezogen hätten, unsere diesbezüglichen Versuche vor der Publikation zu Ende zu führen.

Im folgenden sind unsere Resultate in der Reihenfolge beschrieben, wie wir sie im Laufe der Untersuchung erhalten haben. Die Befunde und die Auffassungen von Herrn Mc Cay, welche in wesentlichen Punkten von den unserigen abweichen, werden wir jeweils an der betreffenden Stelle zur Sprache bringen.

Wie sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Schwefelkohlenstoff die Xanthogenate bilden, so konnten unter denselben Umständen aus Arsenpentasulfid Arsenverbindungen entstehen, deren Sauerstoff teilweise durch Schwefel und deren Natrium teilweise durch Äthyl ersetzt ist.

[1] Weinland u. Rumpf, Über Sulfoxyarsenate, *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 42; Weinland u. Gutmann, Über die Reduktion der Thiosulfate durch Arsenite etc., *Z. anorg. Chem.* **17** (1898), 409.

Von Arsenaten, deren Sauerstoff teilweise durch Schwefel vertreten ist, sind bis jetzt solche mit einem Atom Schwefel — die Monosulfoxyarsenate — und solche mit zwei Atomen Schwefel — die Disulfoxyarsenate — bekannt. Trisulfoxyarsenate wurden bis jetzt nicht beobachtet.

I. Einwirkung von Natriumäthylat auf Arsenpentasulfid.

Als wir Arsenpentasulfid (dargestellt durch Zersetzen von Sulfarsenat mit Salzsäure) in eine Auflösung von Natriumäthylat in Alkohol eintrugen, löste es sich teilweise, teilweise verwandelte es sich in ein weifses Pulver. Der nach Vertreibung des Alkohols erhaltene Rückstand lieferte beim Umkrystallisieren aus Wasser kein äthylhaltiges Salz, sondern nur Natriumsalze, und zwar krystallisierte zuerst Natriumdisulfoxyarsenat aus:

0.4860 g Salz lieferten 0.5006 g $BaSO_4$ = 14.2 % S; für $AsS_2O_2Na_3.10H_2O$ berechnet: 15.26 % S,[1]

und dann ein Salzgemenge, welches den qualitativen Reaktionen zufolge aus Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat bestand. Äthylierte Salze scheinen also, wenn sie überhaupt existieren, von Wasser leicht verseift zu werden.

Man prüft auf Disulfoxyarsenat am besten, indem man zur Lösung des fraglichen Salzes tropfenweise Baryumchloridlösung setzt. Entsteht ein prächtig flimmernder, krystallinischer Niederschlag, so ist Disulfoxyarsenat vorhanden. Dieser Niederschlag ist nach Preis[2] Baryumdisulfoxyarsenat $Ba_3(AsS_2O_2)_2.4H_2O$. Ist die Lösung des Disulfoxyarsenats sehr verdünnt, so entsteht er erst nach längerem Schütteln. In einer Lösung von Monosulfoxyarsenat ruft Baryumchloridlösung einen amorphen Niederschlag hervor, der nach einiger Zeit grob krystallinisch wird. Aber selbst ein Gemenge von gleichen Teilen Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat giebt, wie wir beobachten konnten, noch den flimmernden Niederschlag. Bei mehr Monosulfoxyarsenat und bei Gegenwart von Soda entsteht der flim-

[1] Die ziemlich grofse Differenz zwischen dem gefundenen und berechneten Schwefel rührt daher, dafs das Salz nicht umkrystallisiert war; man findet übrigens auch sonst bei der Analyse des Natriumdisulfoxyarsenats häufig nicht den für die obige Formel des Salzes berechneten Schwefel, so fand der Entdecker des Salzes, Preis (*Ann. Chem.* 257 [1890], 178), selbst nur 14.8 %. Siehe hierüber auch weiter unten S. 328.

[2] *Ann. Chem.* 257 (1890), 178.

mernde Niederschlag nur schwierig oder gar nicht. Sulfarsenat wird durch Baryumchloridlösung bekanntlich nicht gefällt. Man erkennt das Sulfarsenat daran, dafs seine Lösung durch Salzsäure sofort voluminös gefällt wird; verdünnte Disulfoxyarsenatlösung wird durch Salzsäure zunächst nur gelb gefärbt, Monosulfoxyarsenatlösung wird erst beim Kochen, und dann weifs gefällt. Der Nachweis von wenig Sulfarsenat neben Disulfoxyarsenat kann auf diese Weise nicht geführt werden. Eine sichere Reaktion auf Sulfarsenat neben Disulfoxyarsenat wird weiter unten (S. 327) beschrieben werden. In einem Salzgemenge unterscheiden sich übrigens die Sulfarsenatkrystalle durch ihre grün-gelbliche Färbung von den farblosen Krystallen der Sulfoxyarsenate. Um Monosulfoxyarsenat neben Disulfoxyarsenat nachzuweisen, benutzt man nach Mc Cay[1] Strontiumchloridlösung. Diese fällt nur Monosulfoxyarsenat, nicht aber Disulfoxyarsenat; leider wird die Reaktion durch die Gegenwart von Soda unsicher. Auch bekommt man im Filtrat, welches das Disulfoxyarsenat enthält, die charakteristische Fällung von Baryumdisulfoxyarsenat nicht mehr regelmäfsig. — Um eventuell Arsenat nachzuweisen, versetzt man die Lösung mit Ammoniumchlorid und Magnesiamischung. Ist Arsenat in gröfserer Menge vorhanden, so entsteht der bekannte Niederschlag sofort; ist nur wenig vorhanden, so setzt er sich nach Verlauf einiger Stunden krystallinisch an die Glaswandung an. Ein in derselben Zeit sich ausscheidender schleimiger, durchaus nicht krystallinischer Niederschlag rührt von Mono- und Disulfoxyarsenat her.

Wie oben ausgeführt, fanden wir, dafs sich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Arsenpentasulfid im wesentlichen Natriumdisulfoxyarsenat und Natriumsulfarsenat bilden. Natriumarsenat wurde nicht beobachtet.

Da nach den Angaben von Berzelius[2] angenommen wird, dafs sich Arsenpentasulfid in Alkalien zu den Endgliedern Arsenat und Sulfarsenat löse, glaubten wir zunächst die Erscheinung, dafs bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Arsenpentasulfid im wesentlichen Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat entstehen, dem Natriumäthylat zuschreiben zu sollen. Es zeigte sich indessen, dafs auch bei der Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid der Prozefs in ähnlicher Weise verläuft. Dafs man beim Auflösen von

[1] *Chemiker-Ztg.* 1897, Nr. 50.
[2] *Pogg. Ann.* 7 (1826), 4.

Arsenpentasulfid in Ammoniak eine Lösung erhält, in der sich nur Sulfarsenat und Sulfoxyarsenate und kein Arsenat befinden, hatte Mc Cay[1] schon früher beobachtet.

II. Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid.

Behandelt man Arsenpentasulfid (1 Mol.) mit einer Lösung von Natriumhydroxyd (6 Mol.)

[z. B. 6 g As_2S_5, 6 g Stangennatron, 60 g Wasser]

bei gewöhnlicher Temperatur, so löst sich der gröfste Teil ziemlich leicht, aber es bleibt stets eine gewisse kleine Menge Schwefel ungelöst. Filtriert man davon ab und läfst man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man wiederum, wie bei dem Versuch mit Natriumäthylat, zuerst eine Krystallisation von Natriumdisulfoxyarsenat

[0.3650 g lieferten 0.9812 g $BaSO_4$ = 14.4 °/₀ S; berechnet: 15.26 °/₀ S].

Die weiteren Krystallisationen bestanden indessen nicht mehr aus reinen Salzen, sondern es waren Gemenge, in denen mit Sicherheit Disulfoxyarsenat und Sulfarsenat nachgewiesen werden konnten, Arsenat war nicht vorhanden.

Dafs auch Arsenpentaselenid sich in Laugen nicht glatt zu den Endgliedern löst, haben Cleves und Muthmann[2] beobachtet; aus einer Lösung desselben in Kalilauge isolierten sie ein Kaliumselenoxyarsenat der Formel $As_2Se_5O_3K_6.10H_2O$. und aus einer solchen in Natronlauge ein Natriumselenoxyarsenat $As_4Se_3O_{13}Na_{12}.50H_2O$.

Als wir (im Sommer 1899) an diesem Punkt bei der Untersuchung angelangt waren, teilte der eine von uns (W.) die erhaltenen Resultate auf der Naturforscherversammlung zu München, September 1899, Sektion Pharmacie, mit. Kurze Zeit darauf erschien eine Abhandlung von Herrn Mc Cay[3] in den Ber. deutsch. chem.

[1] *Chemiker-Ztg.* 15 (1891), 476.

[2] *Z. anorg. Chem.* 10 (1895), 117.

[3] In der eingangs citierten Abhandlung in der *Z. anorg. Chem.* **25**, 459 schreibt Herr Mc Cay, dafs unsere diesbezügliche Notiz 2 Monate nach dem „Erscheinen seiner letzten Abhandlung“ „veröffentlicht“ worden sei. Um Mifsverständnisse zu verhüten, bemerke ich, dafs ich den von Herrn Mc Cay citierten Vortrag über diese Reaktion am **19.** September gehalten habe; das Ferienheft der Berichte, in welchem Herrn Mc Cay's Arbeit erschienen ist, gelangte dagegen erst am 25. September zur Ausgabe. Am 19. September konnte

Ges. **1899**, 2471 über denselben Gegenstand. Mc Cay hatte gleichfalls gefunden, dafs sich Arsenpentasulfid in Natronlauge nicht zu den Endgliedern löse, aber während wir neben Sulfarsenat im wesentlichen Disulfoxyarsenat gefunden hatten, beobachtete er neben Sulfarsenat besonders Monosulfoxyarsenat und nur wenig Disulfoxyarsenat; er giebt für den Vorgang die Gleichung:

$$As_2S_5 + 6NaOH = AsS_4Na_3 + AsSO_3Na_3 + 3H_2O.$$

Mc Cay liefs die Salze nicht auskrystallisieren, sondern er versetzte direkt die Lösung von Arsenpentasulfid in Natronlauge[1] mit Strontiumchlorid, verwandelte das hierdurch gefällte Strontiumnatriummonosulfoxyarsenat durch Kochen mit Soda in Natriummonosulfoxyarsenat fällte dieses aus der Lösung mit Alkohol, wog und analysierte es; er erhielt aus 7 g Arsenpentasulfid etwa 4 g Natriummonosulfoxyarsenat. d. h. etwa 40 % der nach obiger Gleichung berechneten Menge. Aus dem Filtrat von der Strontiumchloridfällung schlug er mit Baryumchlorid das Disulfoxyarsenat nieder, kochte den Niederschlag mit Soda und erhielt 1—2 g Natriumdisulfoxyarsenat. Das Sulfarsenat bestimmt Mc Cay nicht. Infolge unserer Mitteilung untersuchte Mc Cay das Salzgemenge nochmals nach seinem Verfahren und erhielt wieder dieselben Resultate, nämlich aus 7 g Arsenpentasulfid 3—4 g Monosulfoxyarsenat und 1 g Disulfoxyarsenat. Mc Cay bemerkt übrigens, dafs er auf die absoluten Beträge der von ihm erhaltenen Salze keinen besonderen Wert lege, nur das Mengenverhältnis beider Salze zu einander komme in Betracht.

Nachdem auch wir unter den durch Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid entstehenden Salzen Monosulfoxyarsenat aufgefunden hatten, aber im Gegensatz zu Mc Cay in wesentlich geringerer Menge als Disulfoxyarsenat, suchten wir, um diesen Widerspruch zu klären, nach einer exakten Trennungsmethode der drei fraglichen Salze: Sulfarsenat, Disulfoxyarsenat und Monosulfoxyarsenat.

---

mir deshalb von der Abhandlung Mc Cay's nichts bekannt sein, und es kann sich nicht darum handeln, dafs meine Veröffentlichung unserer Ergebnisse durch meinen Vortrag erst 2 Monate nach dem Erscheinen der Mc Cay'schen Abhandlung statthatte; dieselbe fand vielmehr kurz vor derselben statt. Ein Referat über meinen Vortrag war in der Chemiker-Ztg. Nr. 81 (11. Oktober 1899) enthalten. W.

[1] Mc Cay wendet etwa die doppelte Menge des für Orthosalz berechneten Natriumhydroxyds an.

a) Trennung von Natriummonosulfoxy-, Natriumdisulfoxy- und Natriumsulfarsenat.

Es wurden zunächst die reinen Salze nach den früher mitgeteilten Methoden dargestellt und analysiert

[gefunden im Monosulfoxyarsenat: 7.2 % S; berechnet: 7.28 % S; im Disulfoxyarsenat gefunden: 14.7 % S; berechnet: 15.26 %; im Sulfarsenat gefunden: 30.6 % S; berechnet: 30.79 %].

Wir dachten zunächst daran, auf dem Wege der indirekten Analyse zum Ziele zu gelangen; dies gelingt auch ganz gut, wenn es sich nur um zwei Salze handelt; man braucht dann nur eine Bestimmung des Gesamtschwefels des Salzgemenges zu machen. Liegt aber ein Gemenge von allen drei Salzen vor, und dies ist, wenn man die Salze auskrystallisieren läfst, nicht zu vermeiden, so hat man, wenn man aufser der Bestimmung des Schwefels auch noch die des Arsens in dem Gemenge ausführt, zwar die zur Berechnung nötigen Gleichungen, aber man erhält ein ganz unsicheres Resultat, weil die Quotienten:

$$\frac{As}{AsS_4Na_3.8H_2O} = 0.180; \quad \frac{As}{AsS_2O_2Na_3.10H_2O} = 0.179;$$

und $\frac{As}{AsSO_3Na_3.12H_2O} = 0.170$ einander sehr nahe liegen.

Es gelang, in einer mit Kaliumnatriumtartrat versetzten Brechweinsteinlösung (10 g Brechweinstein, 20 g Kaliumnatriumtartrat, 170 g Wasser) ein Reagens zu finden, welches nur Sulfarsenat und zwar vollständig fällt, während es in Lösungen der anderen Salze keinen Niederschlag hervorruft. Versetzt man eine Lösung von Sulfarsenat mit dem Reagens im Überschufs, so entsteht sofort ein sehr voluminöser, orangeroter Niederschlag; dieser setzt sich nach kurzer Zeit ab, läfst sich dann gut filtrieren und mit Wasser auswaschen. Das Filtrat giebt mit Salzsäure keine Spur mehr einer Fällung von Arsenpentasulfid. 1 mg Natriumsulfarsenat in 10 ccm Wasser gelöst giebt den Niederschlag noch ganz deutlich. Der entstehende rote Körper ist ein Antimonsulfid, und zwar enthält dieses den gesamten Schwefel des Sulfarsenats. Von seiner chemischen Natur wird weiter unten die Rede sein.

Monosulfoxy- und Disulfoxyarsenat lösen sich dagegen in dem Reagens völlig klar auf; erst nach mehreren Stunden trübt sich die

Lösung des Disulfoxyarsenats schwach orange, die des Monosulfoxyarsenats bleibt unverändert. Beim Kochen scheiden sich aus beiden Lösungen orangerote Fällungen aus. Das Reagens ist daher vorzüglich geeignet, Sulfarsenat in einem Gemenge der drei Salze mit Sicherheit nachzuweisen. Die hierfür bis jetzt übliche Prüfung mittels Salzsäure war, wie oben erwähnt, bei Gegenwart von viel Disulfoxyarsenat unsicher.

Hat man nun ein Gemenge der drei Salze, so bestimmt man einmal den Gesamtschwefel, die Lösung einer anderen Portion des Salzes versetzt man bei gewöhnlicher Temperatur mit der Brechweinsteinlösung (0.5 g Salz mit 100 g Wasser und 50 ccm Brechweinsteinlösung), filtriert den den Schwefel des Sulfarsenats enthaltenden Körper ab, wäscht ihn mit Wasser solange aus, bis das Waschwasser durch Silbernitrat nicht mehr gebräunt wird, löst ihn in bromhaltiger Kalilauge, macht salzsauer und versetzt mit Baryumchlorid. Aus diesen Daten läfst sich die Zusammensetzung des Gemenges berechnen. Die Bestimmungen des Sulfarsenats in den Gemengen werden sehr genau. Leider haben aber schon kleine Differenzen bei den Werten des Gesamtschwefels einen grofsen Einflufs auf die berechneten Mengen Mono- und Disulfoxyarsenat. Indessen sind die Resultate für den vorliegenden Zweck genügend genau.

Analyse.

I. Bestimmung des Schwefels im Natriumsulfarsenat mit Hilfe der Brechweinsteinlösung.

1. 0.6570 g Sulfarsenat lieferten 1.4686 g $BaSO_4$ = 30.7 % S.
2. 0.2170 g „ „ 0.4842 g $BaSO_4$ = 30.7 % S.

Berechnet für $AsS_4Na_3.8H_2O$: 30.79 % S.

II. Analyse von Gemengen der drei Salze.

1. Gemenge A.

0.5060 g des Gemenges lieferten 0.5930 g $BaSO_4$ = 16.12 % S.
0.3315 g des Gemenges lieferten 0.3850 g $BaSO_4$ = 15.97 % S.
0.4004 g des Gemenges lieferten über den roten Körper = 0.1548 g $BaSO_4$ = 5.32 % S = 17,3 % $AsS_4Na_3.8H_2O$.
0.5447 g des Gemenges lieferten über den roten Körper = 0.2136 g $BaSO_4$ = 5.39 % S = 17.5 % $AsS_4Na_3.8H_2O$.

Die Prozente Mono- und Disulfoxyarsenat lassen sich nach den bekannten Methoden der indirekten Analyse berechnen. Wir fanden, wie bereits oben erwähnt, im Disulfoxyarsenat stets weniger Schwefel als die Formel $AsS_2O_2Na_3.10H_2O$

verlangt, nämlich etwa 14.7 % statt der berechneten 15.26 %. Diese 14.7 % stimmen besser zu einem Salz mit 11 Mol. Wasser, welches 14.63 % S verlangt. Der folgenden Rechnung wurde dieser Wert zu Grunde gelegt. Auch keiner der Autoren,[1] welche bis jetzt unseres Wissens Analysen des Natriumdisulfoxyarsenats veröffentlicht haben, hat den Wert 15,26 erreicht.

Zusammensetzung des Gemenges A:		Gefunden:
Sulfarsenat	17.0 %	17.4 %
Monosulfoxyarsenat	19.7 „	19.3 „
Disulfoxyarsenat	63.3 „	63.2 „
	100.0 %	99.9 %
Gesamtschwefel berechnet:	15.92 %	16.0 %

2. Gemenge B.

0.4768 g des Gemenges lieferten 0.5621 g $BaSO_4$ = 16.22 % S.
0.3802 g des Gemenges lieferten 0.4475 g $BaSO_4$ = 16.19 % S.
0.4724 g des Gemenges lieferten über den roten Körper 0.3054 g $BaSO_4$ = 8.89 % S = 28.9 % $AsS_4Na_3 . 8H_2O$.
0.6626 g des Gemenges lieferten ebenso 0.4310 g $BaSO_4$ = 8.94 % S = 29.1 % $AsS_4Na_3 . 8H_2O$.

Zusammensetzung des Gemenges B:		Gefunden:
Sulfarsenat	28.8 %	29.0 %
Monosulfoxyarsenat	37.4 „	42.0 „
Disulfoxyarsenat	33.8 „	29.0 „
	100.0 %	100.0 %
Gesamtschwefel berechnet:	16.5 %	16.2 %

3. Gemenge C.

0.3874 g lieferten 0.5191 g $BaSO_4$ = 18.43 % S.
0.2483 g lieferten 0.3318 g $BaSO_4$ = 18.38 % S.
0.4100 g lieferten über den roten Körper 0.3468 g $BaSO_4$ = 11.6 % S = 37.7 % $AsS_4Na_3 . 8H_2O$.
0.2485 g lieferten ebenso 0.1980 g $BaSO_4$ = 11.0 % S = 35.6 % $AsS_4Na_3 . 8H_2O$.

Zusammensetzung des Gemenges C:		Gefunden:
Sulfarsenat	36.9 %	36.6 %
Monosulfoxyarsenat	33.6 „	30.0 „
Disulfoxyarsenat	29.5 „	34.0 „
	100.0 %	100 6 %
Gesamtschwefel berechnet:	18.1 %	18.4 %

[1] Mc Cay schreibt in seiner letzten Abhandlung gleichfalls, dafs er im Natriumdisulfoxyarsenat immer nur 14.1—14.8 % Schwefel gefunden habe; man wird daher dem Salz wohl richtiger 11 Mol., statt 10 Mol. Krystallwasser zuschreiben.

4. Gemenge D.

Dieses Gemenge enthielt 45.2% $AsS_4Na_3.8H_2O$.

0.4804 g lieferten über den roten Körper 0.4842 g $BaSO_4$ = 13.86% S = 45.1% $AsS_4Na_3.8H_2O$.

0.8918 g lieferten ebenso 0.9062 g $BaSO_4$ = 13.97% S = 45.3% $AsS_4Na_3.8H_2O$.

Ein Verfahren, Monosulfoxyarsenat von Disulfoxyarsenat zu trennen, konnte nicht gefunden werden.

Vor der Mitteilung der Analysen der bei der Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid erhaltenen Produkte seien die Eigenschaften des erwähnten roten Körpers beschrieben.

Über den aus Sulfarsenatlösung durch Brechweinstein gefällten roten Körper.

Der feucht orangerote und sehr voluminöse Körper wird beim Trocknen dunkelrot und schwindet sehr; seine qualitative Untersuchung zeigte, dafs er vorwiegend aus Antimon und Schwefel bestehe; er ist frei von Alkalien, enthält aber geringe Mengen Arsen (beim Lösen des Körpers in starker Salzsäure bleibt etwas gelbes Arsensulfid zurück). Die quantitative Analyse ergab, dafs die Zusammensetzung des Körpers annähernd der Formel Sb_2S_4 entspricht.

Analyse.

Arsen und Antimon wurden nach der Rose'schen Methode (Fällung des Arsens in weinsäurehaltiger, ammoniakalischer Lösung mit Magnesiamischung) getrennt; hierzu wurde der Körper längere Zeit mit Salpetersäure unter Zusatz von Weinsäure behandelt etc.

I.	0.5970 g	lieferten	0.0294 g $As_2O_7Mg_2$	= 2.4% As.
	0.6123 g	„	0.5384 g Sb_2S_3	= 62.8 „ Sb.
	0.3916 g	„	0.9746 g $BaSO_4$	= 34.2 „ S.
II	0.7960 g	„	0.0400 g $As_2O_7Mg_2$	= 2.4 „ As.
	0.4935 g	„	0.4307 g Sb_2S_3	= 62.3 „ Sb.
	0.5170 g	„	1.3002 g $BaSO_4$	= 34.6 „ S.

Gefunden:

	I.	II.
Antimon	62.8	62.3
Schwefel	34.2	34.6
Arsen	2.4	2.4
	99.4	99.3

Es ist nicht wahrscheinlich, dafs der Körper eine Arsenantimonschwefelverbindung darstellt, sondern die Annahme, dafs das Arsen

als Schwefelverbindung dem Körper beigemengt ist, erscheint natürlicher. Ob man nun annimmt, das Arsen liege als Trisulfid oder als Pentasulfid vor, immer bleibt nach Abzug der entsprechenden Schwefelmengen soviel Schwefel übrig, dafs auf 2 Atome Antimon 4 Atome Schwefel kommen.

2.4 % Arsen entsprechen als Trisulfid 1.5 % Schwefel; es bleiben dann für 62.8 % Antimon 32.7 % Schwefel, wonach sich Antimon zum Schwefel verhält wie **1:1.96**. — 2.4 % Arsen entsprechen als Pentasulfid 2.5 % Schwefel; es bleiben dann für die 62.8 % Antimon 31.7 % Schwefel, wonach sich Antimon zum Schwefel verhält wie **1:1.90**.

Da das Antimonoxyd das Sulfarsenat zu arseniger Säure reduziert (siehe das Folgende), ist die Annahme, das Arsentrisulfid vorliege, naheliegend.

Die Zusammensetzung des Körpers Sb_2S_4 ist insofern interessant, als er eine höhere Oxydationsstufe des Antimons, als der zur Fällung benutzte Brechweinstein, darstellt. Das Antimonoxyd mufs daher auf das Sulfarsenat reduzierend gewirkt haben, und aufserdem vertauschte es noch seinen gesamten Sauerstoff gegen Schwefel:

$$AsS_4Na_3 + Sb_2O_3 = Sb_2S_4 + AsO_3Na_3.$$

Thatsächlich läfst sich im Filtrat arsenige Säure nachweisen. Die Neigung des Antimons zum Schwefel mufs daher noch gröfser sein, als die des Arsens zum Schwefel. Indessen scheint der Körper sehr rasch in Antimontrisulfid und Schwefel zu zerfallen, denn selbst wenn man ihn garnicht trocknet, und nur mit Alkohol vom Waschwasser befreit, entzieht ihm Schwefelkohlenstoff eine einem Atom entsprechende Menge Schwefel.

(0.2894 g mit Schwefelkohlenstoff behandeltes Sulfid lieferten 0.6152 g $BaSO_4$ = 29.2 % S; berechnet für Sb_2S_3 28.6 % S).

Dafs die höheren Sulfide des Antimons sehr unbeständig sind, geht auch aus den umfassenden Arbeiten von O. Klenker[1] über Antimonpentasulfid hervor, welches sich auf keine Weise ganz frei von Trisulfid und Schwefel darstellen liefs.

Es sei erwähnt, dafs schon von mehreren Autoren Antimonsulfide beobachtet wurden, welche der Formel Sb_2S_4 entsprachen,

[1] *Journ. pr. Chem.*, N. F., 59 (1899), 150 u. 353.

so z. B. von BERZELIUS[1] und H. ROSE bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine salzsaure Lösung von Antimontetroxyd, ferner von BOSEK[2] beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Doppelsalzes $2SbCl_4.3KCl$.

Aus einer Lösung des Sulfids in Natronlauge scheidet sich neben amorphen Körpern SCHLIPPE's Salz aus.

Erhitzt man das Sulfid im Kohlensäurestrom, so verliert es die einem Atom entsprechende Menge Schwefel

(0.7832 g verloren 0.0690 g S = 8.9%; berechnet: 8.7%).

b) Analyse der bei der Einwirkung von Natronlauge auf Arsenpentasulfid entstehenden Salzgemenge.

Da man bei der Trennung der auskrystallisierten Salze von der Mutterlauge immer Verluste erleidet, zogen wir es vor, die vom ungelösten Schwefel (dessen Menge in einigen Fällen bestimmt wurde und 4—6% des Arsenpentasulfids betrug) abfiltrierte Lösung des Arsenpentasulfids in Natronlauge[3] nach dem Konzentrieren mit Alkohol zu versetzen behufs Fällung der Salze; das im Laufe von 24 Stunden ausgeschiedene Salzgemenge wurde an der Luft getrocknet und fein gerieben. Hierauf wurden je zwei Bestimmungen des Gesamtschwefels und des Sulfarsenatschwefels (mit Brechweinsteinlösung), wie oben (S. 328) beschrieben, ausgeführt. Es wäre nun zu erwarten gewesen, dafs sich aus diesen Daten, wie oben bei den künstlichen Mischungen (S. 328) die Zusammensetzung des Gemenges berechnen lasse. Allein dies wurde durch zwei Umstände unmöglich gemacht; einmal enthält das Salzgemenge von der Natronlauge her Soda und, da deren Verwitterungsgrad unbestimmbar war, hätten auch Bestimmungen der Kohlensäure zu einem unsicheren Wert für die Soda geführt; und dann verwittert auch das 12 Mol. Krystallwasser enthaltende Monosulfoxyarsenat, wenn es an der Luft liegt, und zwar ebenfalls in nicht genau feststellbarem Grade. Es mufste daher eine andere, hiervon unabhängige Art der Berechnung gesucht werden; sie wurde auf Grund folgender Überlegung ge-

[1] GMELIN-KRAUT, 6. Aufl. II, 2, 823; dort finden sich auch die übrigen hier nicht citierten Angaben der Litteratur zusammengestellt.

[2] *Journ. Chem. Soc.* 67 (1895), 516.

[3] Da beim Eintragen des Sulfids in die Lauge starke Erwärmung stattfindet, wurde die Natronlauge abgekühlt.

funden: Wenn aus Arsenpentasulfid Sulfarsenat und Monosulfoxyarsenat entstehen, so geschieht es nach folgender Gleichung:

$$1.\quad As_2S_5 + 6NaOH = AsS_4Na_3 + AsSO_3Na_3 + 3H_2O.$$

In diesem Fall verhält sich der Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel wie 5:4 oder 1.25:1.

Löst sich Arsenpentasulfid zu Disulfoxyarsenat und Sulfarsenat nach:

$$2.\quad 2As_2S_5 + 12NaOH = AsS_4Na_3 + 3AsS_2O_2Na_3 + 6H_2O,$$

so verhält sich der Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel wie 10:4 oder 2.5:1.

Löst sich nun eine bestimmte Menge Arsenpentasulfid zu allen drei, und nur zu diesen drei Salzen, so mufs das Verhältnis von Gesamt- zu Sulfarsenatschwefel zwischen 1.25 und 2.5:1 liegen.

Als wir aber in den fraglichen Salzgemengen den Gesamtschwefel und Sulfarsenatschwefel bestimmten, lag das Verhältnis beider zu einander keineswegs in den angegebenen Grenzen, sondern es schwankte zwischen 2.5 und 3:1. Hieraus geht hervor, dafs sich einmal weniger Sulfarsenat gebildet hat, als den obigen beiden Formeln entspricht, dafs aber aufserdem ein Salz entstanden sein mufs, das reicher an Schwefel ist, als Mono- und Disulfoxyarsenat. Die einfachste Vermutung führt hier auf ein Trisulfoxyarsenat. Dieses würde von der Brechweinsteinlösung nicht gefällt werden, und so kann man ein Verhältnis von Gesamtschwefel zu Sulfarsenatschwefel wie 3:1 erhalten. Auch Salzgemische, die aus Arsenpentasulfid dargestellt worden waren, das nicht aus Sulfarsenat bereitet, sondern aus stark salzsaurer Lösung von Arsensäure in der Kälte durch Schwefelwasserstoff[1] gefällt war, zeigten dieses Verhältnis zwischen Gesamt- und Sulfarsenatschwefel.

[1] Nach Brauner und Tomiček (*Monatsh. Chem.* 1887, 607), sowie nach Neher (*Zeitschr. anal. Chem.* 1893, 45) wird auf diese Weise ein von Arsentrisulfid und Schwefel freies Pentasulfid erhalten. Nach unseren Beobachtungen ist das nur bei kleinen Mengen von Arsensäure (einigen Gramm) der Fall, weil hier der rasch eingeleitete Schwefelwasserstoff die zuerst gebildete Monosulfoxyarsensäure, ehe sie sich in arsenige Säure und Schwefel zersetzen kann, bis zu Pentasulfid schwefelt. Ist aber mehr Arsensäure vorhanden, so ist auch ein sehr rascher Strom von Schwefelwasserstoff nicht mehr im stande, die gebildete Monosulfoxyarsensäure sogleich weiter in Pentasulfid zu verwandeln, und diese vermag sich in arsenige Säure und Schwefel zu spalten. Das so gefällte Arsenpentasulfid enthält Trisulfid und Schwefel.

Überläſst man aber das Salzgemenge mehrere Monate sich selbst oder krystallisiert man es wiederholt um, so zeigt es ein Verhältnis von Gesamt- zu Sulfarsenatschwefel, welches zwischen 2.5 und 1.25 : 1 liegt. Auf Grund der obigen Annahme, daſs sich in der Lösung auch Trisulfoxyarsenat befinde, würde sich diese Erscheinung dadurch erklären, daſs sich dieses in die anderen Salze umgelagert hätte. Arsenat war auch in diesen, längere Zeit gelagerten Gemischen nicht nachweisbar.

Dieses angenommene Trisulfoxyarsenat zu isolieren, gelang bis jetzt nicht. Wir erhielten wohl gelegentlich aus Lösungen von Arsenpentasulfid in Natronlauge Krystallisationen, deren Reaktionen nicht mit denen des Sulfarsenats, Mono- und Disulfoxyarsenats übereinstimmten, aber beim Umkrystallisieren zerfielen sie stets in diese Salze. Da aber andererseits ihre Einheitlichkeit fraglich war, wurden sie nicht analysiert.[1]

Eine Bildung von Trisulfoxyarsenat, wie sie im vorhergehenden angenommen wurde, wäre nicht auffallend, denn wenn sich Arsenpentasulfid in Natronlauge löst, ist es naheliegend, daſs sich 1 Mol. Disulfoxyarsenat und 1 Mol. Trisulfoxyarsenat[2] bilden, da die in diesen Salzen enthaltenen Schwefelatome bereits am Arsen haften:

$$As_2S_5 + 6NaOH = AsS_3ONa_3 + AsS_2O_2Na_3 + 3H_2O.$$

Dieses Trisulfoxyarsenat wäre aber wenig beständig und würde sich entweder in Sulfarsenat und Monosulfoxyarsenat oder in Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat umlagern:

$$1.\quad 3AsS_3ONa_3 = 2AsS_4Na_3 + AsSO_3Na_3.$$
$$2.\quad 2AsS_3ONa_3 = AsS_4Na_3 + AsS_2O_2Na_3.$$

Diese Umlagerung des Trisulfoxyarsenats würde sogleich nach seiner Bildung beginnen und sie würde vollständig werden durch

[1] Auch Mc Cay schreibt in seiner letzten Abhandlung: „Ich wage zu glauben, daſs unter den bei der Einwirkung von Alkalien auf Arsenpentasulfid entstehenden Produkten auch eine Trisulfoxyarsensäure sich befindet. Ich habe mich aber bisher vergebens bemüht, die Anwesenheit einer solchen Verbindung unter den Produkten nachzuweisen."

[2] Die Annahme, daſs sich Arsenpentasulfid in Natronlauge zu Di- und Trisulfoxyarsenat löse, findet eine Stütze darin, daſs nach den Untersuchungen von Kubierschky (*Journ. pr. Chem.* [2] **31** [1885], 93) auch beim Lösen von Phosphorpentasulfid in Natronlauge sich Disulfoxyphosphat und Trisulfoxyphosphat bilden. Das letztere zu isolieren, gelang indessen Kubierschky nicht.

wiederholtes Erwärmen der Lösung oder durch mehrmaliges Umkrystallisieren der Salze oder bei mehrmonatlichem Liegen derselben, so dafs das Verhältnis zwischen Gesamt- und Sulfarsenatschwefel zwischen 2.5 und 1.25 : 1 liegt (s. oben S. 334).

An einer Umlagerung von Trisulfoxyarsenat in Sulfarsenat und Monosulfoxyarsenat wäre nicht zu zweifeln, da man stets Monosulfoxyarsenat findet; ob aber das gesamte Trisulfoxyarsenat sich in dieser Weise und nicht auch in Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat umlagert, haben wir nicht mit Gewifsheit entscheiden können.

Aber selbst wenn sich das gesamte Trisulfoxyarsenat in Sulfarsenat und Monosulfoxyarsenat umlagern würde, mufs beim Lösen von Arsenpentasulfid in Natronlauge vorwiegend Disulfoxyarsenat entstehen:

$$3\,As_2S_5 + 18\,NaOH = 3\,AsS_3ONa_3 + 3\,AsS_2O_2Na_3 + 9\,H_2O\,,$$
$$3\,AsS_3ONa_3 = 2\,As_3S_4Na_3 + AsSO_3Na_3\,.$$

Das Verhältnis von Gesamt- zu Sulfarsenatschwefel ist dann wie 15 : 8 oder wie 1.84 : 1, und es entstehen etwa 50 % Disulfoxyarsenat, 32 % Sulfarsenat und 18 % Monosulfoxyarsenat. Dieses Schwefelverhältnis fanden wir annähernd nur in einem Falle, bei allen anderen war es höher,[1] ein Beweis, dafs sich entweder noch nicht das gesamte Trisulfoxyarsenat umgelagert hatte, oder dafs es teilweise in Disulfoxyarsenat und Sulfarsenat zerfallen war.

Dafs Disulfoxyarsenat im Überschufs entsteht, geht auch daraus hervor, dafs man aus einer Lösung von Arsenpentasulfid in der berechneten Menge kalter, verdünnter (etwa 10 %iger) Natronlauge als erste Krystallisation stets Disulfoxyarsenat erhält.

Mc Cay gewann aus 7 g Arsenpentasulfid 4 g Natriummonosulfoxyarsenat; nach den obigen Gleichungen (3 Mol. As_2S_5 liefern 1 Mol. Monosulfoxyarsenat) müfste er etwa 3.3 g erhalten haben, somit etwas weniger. Dagegen stimmt die von ihm gefundene Menge Natriumdisulfoxyarsenat (1 g) nicht zu den obigen Gleichungen, es müfste viel mehr sein. Allerdings legt Mc Cay auf die absoluten Werte seiner Ausbeuten kein besonderes Gewicht. Würde aber der Vorgang vorwiegend nach der von ihm gegebenen Gleichung:

$$As_2S_5 + 6\,NaOH = AsS_4Na_3 + AsSO_3Na_3$$

---

[1] Selbstverständlich kann dann aus dem Verhältnis von Gesamt- zu Sulfarsenatschwefel nicht mehr die Zusammensetzung des Salzgemenges berechnet werden, da jetzt vier Salze vorliegen (s. auch unten S. 337).

verlaufen, so würde sich der Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel wie 5:4 oder 1.25:1 oder annähernd so verhalten müssen, was wir, wie bemerkt, in keinem Falle fanden.

In diesem Zusammenhang sei hier vorausgeschickt, dafs die durch Einwirkung von Kalium- und Baryumhydroxyd auf Arsenpentasulfid entstehenden Salze nach ihrer Verwandlung in Natriumsalze ein zwischen 2.5 und 1.25:1 liegendes Schwefelverhältnis zeigten, während ein mit Ammoniak dargestelltes Salzgemenge mit dem durch Einwirkung von Natronlauge erhaltenen annähernd übereinstimmte.

Im folgenden sind die experimentellen Daten zusammengestellt:

I. 6 g Arsenpentasulfid (dargestellt aus Sulfarsenat mittels Salzsäure) gelöst in 6 g Ätznatron und 126 g Wasser, die Lösung filtriert und konzentriert, die Salze durch Alkohol ausgeschieden und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 16 g.

0.5158 g lieferten 0.5426 g $BaSO_4$ = 14.47% Gesamtschwefel,
0.6098 g „ 0.6388 g $BaSO_4$ = 14.41% Gesamtschwefel,
0.3894 g „ über den roten Körper 0.1260 g $BaSO_4$ = 4.5% Sulfarsenatschwefel,
0.7186 g „ ebenso 0.2552 g $BaSO_4$ = 4.9% Sulfarsenatschwefel.

Hiernach verhält sich der Gesamt- zum Sulfarsenatschwefel wie 3.1:1. Es war also vermutlich Trisulfoxyarsenat vorhanden.

II. 5 g Arsenpentasulfid (wie bei I. dargestellt) gelöst in 5 g Ätznatron und 15 g Wasser, die Lösung abgekühlt, nach beendeter Reaktion verdünnt, filtriert, konzentriert und die Salze durch Alkohol abgeschieden u. s. w.

0.3785 g lieferten 0.4478 g $BaSO_4$ = 16.39% Gesamtschwefel,
0.6578 g „ 0.7772 g $BaSO_4$ = 16.25% Gesamtschwefel,
0.4508 g „ über den roten Körper 0.2142 g $BaSO_4$ = 6.1% Sulfarsenatschwefel,
0.5466 g „ ebenso 0.2609 g $BaSO_4$ = 6.6% Sulfarsenatschwefel.

Hiernach verhält sich der Gesamt- zum Sulfarsenatschwefel wie 2.58:1.

Nachdem dieses Salzgemenge mehrere Monate lang gelegen hatte, wurde es nochmals analysiert. Der Gesamtschwefel war derselbe geblieben, der Sulfarsenatschwefel aber bedeutend gestiegen:

0.3697 g lieferten 0.4444 g $BaSO_4$ = 16.5% Gesamtschwefel,
0.5623 g „ 0.6630 g $BaSO_4$ = 16.2% Gesamtschwefel,
0.4444 g „ über den roten Körper 0.2710 g $BaSO_4$ = 8.39% Sulfarsenatschwefel,
0.6862 g „ ebenso 0.4198 g $BaSO_4$ = 8.41% Sulfarsenatschwefel.

Hiernach verhält sich der Gesamt- zum Sulfarsenatschwefel wie 1.95:1. Aus diesem Datum lassen sich nach dem oben ausgeführten die einzelnen

Salze berechnen unter der Voraussetzung, dafs in diesem Fall nur Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat neben einander vorliegen.[1] Am einfachsten sieht man zum Zweck dieser Berechnung den Fall so an, dafs sich Arsenpentasulfid einmal zu Sulfarsenat und Monosulfoxyarsenat löse nach:

$$1.\quad As_2S_5 + 6\,NaOH = AsS_4Na_3 + AsSO_3Na_3 + 3\,H_2O,$$

sodann zu Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat nach:

$$2.\quad 2\,As_2S_5 + 12\,NaOH = AsS_4Na_3 + 3\,AsS_2O_2Na_3 + 6\,H_2O.$$

Im ersten Fall verhält sich der Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel wie 1.25 : 1, im zweiten wie 2,5 : 1. Liegt das Schwefelverhältnis zwischen 2,5 und 1.25 : 1, beträgt es z. B. wie im obigen Falle 1.95 : 1, so mufs die erste Gleichung $x$mal, die zweite $y$mal genommen werden und man hat dann:

$$1.\quad 1.25\,x + 2.5\,y = 1.95,$$
$$2.\quad x + y = 1.$$

Hieraus ergiebt sich $x = 0.44$ und $y = 0.66$ oder $x = 2$ und $y = 3$. Darnach berechnen sich:

57.1 % Disulfoxyarsenat,
30.2 „ Sulfarsenat,
12.7 „ Monosulfoxyarsenat.
100.0 %

III. 5 g Arsenpentasulfid (dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine starke salzsaure Lösung von Arsensäure) gelöst in 5 g Ätznatron und 50 g Wasser u. s. w., u. s. w.

0.2983 g lieferten 0.3274 g $BaSO_4$ = 15.10 % Gesamtschwefel.
0.6156 g „ 0.6818 g $BaSO_4$ = 15.23 „ Gesamtschwefel.
0.7552 g „ 0.3096 g $BaSO_4$ = 5.6 „ Sulfarsenatschwefel.
0.4518 g „ 0.1750 g $BaSO_4$ = 5.3 „ Sulfarsenatschwefel.

Hiernach verhält sich der Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel wie 2.75 : 1.

IV. 25 g Arsenpentasulfid (dargestellt wie bei I.) gelöst in 25 g Ätznatron und 250 g Wasser, die Lösung behufs Krystallisation konzentriert und die erhaltenen Salze wiederholt umkrystallisiert. Aus der schliefslich bleibenden Mutterlauge wurden die Salze mittels Alkohol gefällt, mit den auskrystallisierten vermischt und analysiert.

0.4076 g lieferten 0.4144 g $BaSO_4$ = 13.98 % Gesamtschwefel.
0.3990 g „ 0.4108 g $BaSO_4$ = 14.16 „ Gesamtschwefel.
0.7684 g „ 0.3474 g $BaSO_4$ = 6.2 „ Sulfarsenatschwefel.

[1] Streng genommen ist dies nicht notwendig, es könnte sein, dafs bei diesem Verhältnis von Gesamt- zu Sulfarsenatschwefel noch kleine oder sehr kleine Mengen des Trisulfoxyarsenats vorhanden wären (s. oben S. 335).

Das Verhältnis vom Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel ist 2.26 : 1. In diesem Falle ist es möglich, dafs noch etwas unzersetztes Trisulfoxyarsenat vorhanden war, oder dafs nur Di- und Monosulfoxyarsenat neben Sulfarsenat vorlagen.

VI. 6 g Arsenpentasulfid (dargestellt wie bei I.) gelöst in 6 g Ätznatron und 60 g Wasser, filtriert, konzentriert, die Salze durch Alkohol gefällt etc.

0.6132 g	lieferten	0.6128 g $BaSO_4$ = 13.74 %	Gesamtschwefel.
0.2884 g	„	0.2908 g $BaSO_4$ = 13.87 „	Gesamtschwefel.
0.4325 g	„	0.2032 g $BaSO_4$ = 6.46 „	Sulfarsenatschwefel.
0.7721 g	„	0.3642 g $BaSO_4$ = 6.49 „	Sulfarsenatschwefel.

Dieser Fall ist dem vorigen sehr ähnlich, da das Verhältnis vom Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel 2.13 : 1 ist.

III. Einwirkung von Kalilauge auf Arsenpentasulfid.

Da die Kaliumsulfoxyarsenate nur sehr schlecht krystallisieren und sich auch mit Alkohol nicht ausfällen liefsen, verwandelten wir die durch Einwirkung von Kalilauge auf Arsenpentasulfid entstandenen Kaliumsalze mittels Natriumperchlorats in die entsprechenden Natriumsalze und fällten diese mit Alkohol; dann verfuhren wir wie bei den Natriumsalzen. Das Verhältnis vom Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel lag hier zwischen 2.5 und 1.25 : 1. Die Salze bestanden also ohne Zweifel aus Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat.

6 g Arsenpentasulfid (aus Sulfarsenat mittels Salzsäure erhalten) gelöst unter Abkühlung in 9 g Ätzkali und 90 g Wasser, die Lösung filtriert, konzentriert und mit 16 g Natriumperchlorat, gelöst in 32 g Wasser, versetzt; aus der vom Kaliumperchlorat befreiten Lösung wurden mit Alkohol die Natriumsalze gefällt, an der Luft getrocknet und analysiert:

0.3684 g	lieferten	0.4330 g $BaSO_4$ = 16.17 %	Gesamtschwefel.
0.3589 g	„	0.4200 g $BaSO_4$ = 16.10 „	Gesamtschwefel.
0.4867 g	„	0.3424 g $BaSO_4$ = 9.7 „	Sulfarsenatschwefel.
0.3479 g	„	0.2365 g $BaSO_4$ = 9.4 „	Sulfarsenatschwefel.

Hiernach verhält sich der Gesamtschwefel zum Sulfarsenatschwefel wie 1.69 : 1.

Der Versuch wurde wiederholt und folgende Resultate erhalten:

0.3102 g	ergaben	0.3784 g $BaSO_4$ = 16.78 %	Gesamtschwefel.
0.5500 g	„	0.6750 g $BaSO_4$ = 16.88 „	Gesamtschwefel.
0.4734 g	„	0.3504 g $BaSO_4$ = 10.2 „	Sulfarsenatschwefel.
0.4492 g	„	0.3390 g $BaSO_4$ = 10.4 „	Sulfarsenatschwefel.

Das Verhältnis des Gesamtschwefels zum Sulfarsenatschwefel ist 1.64 : 1, also fast dasselbe wie im vorigen Versuche. Aus diesem Verhältnis berechnen sich (vergl. S. 337):

36.3 % Sulfarsenat,
38.2 „ Disulfoxyarsenat,
25.5 „ Monosulfoxyarsenat.

Auch hier wiegt das Disulfoxyarsenat vor, aber nicht in dem Maſse wie bei den Natriumsalzen. Läſst man die Natriumsalzlösung krystallisieren, so scheidet sich zuerst auch nicht Disulfoxyarsenat aus, sondern sogleich Gemenge der Salze.

In diesem Falle wird somit weniger Disulfoxyarsenat gefunden als der Annahme entspricht, daſs sich Arsenpentasulfid zunächst zu Di- und Trisulfoxyarsenat löse, und daſs das erstere unverändert bleibe (siehe S. 335). Hier müſste auch das Kaliumdisulfoxyarsenat teilweise in Kaliummonosulfoxyarsenat und Sulfarsenat zerfallen sein; dies entspricht einer Beobachtung von Weinland und Rumpf,[1] daſs sich Kaliumdisulfoxyarsenat leicht umlagert.

Bei dem Versuch mit Kalilauge erhielt Mc Cay aus 7 g Arsenpentasulfid 3 g Mono- und 1 g Disulfoxyarsenat; nach unserem Resultat würden aus 7 g Arsenpentasulfid etwa 5 g Monosulfoxyarsenat und 7.5 g Disulfoxyarsenat entstehen.

IV. Einwirkung von Ammoniak auf Arsenpentasulfid.

Die Ammoniumsulfoxyarsenate sind wenig beständig. Wir fügten daher zur Lösung von Arsenpentasulfid in Ammoniak die berechnete Menge Natronlauge und stellten sie über Schwefelsäure. Sobald alles Ammoniak entwichen war, wurden die Natriumsalze mit Alkohol gefällt und wie immer analysiert:

0.5980 g lieferten 0.6908 g $BaSO_4$ = 15.89 % Gesamtschwefel.
0.2956 g „ 0.3402 g $BaSO_4$ = 15.83 „ Gesamtschwefel.
0.3458 g „ 0.1530 g $BaSO_4$ = 6.10 „ Sulfarsenatschwefel.
0.3898 g „ 0.1756 g $BaSO_4$ = 6.20 „ Sulfarsenatschwefel.

Der Gesamtschwefel verhält sich zum Sulfarsenatschwefel wie 2.58 : 1. In diesem Falle war also wieder wie beim Natrium vermutlich Trisulfoxyarsenat gebildet worden und noch zum Teil erhalten geblieben.

Krystallisiert man die Salze aus, so scheidet sich entsprechend diesen Befunden zuerst Disulfoxyarsenat aus.

[1] *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 63.

Mc Cay erhielt aus 5 g Arsenpentasulfid durch Lösen in Ammoniak 4 g Strontiumammoniummonosulfoxyarsenat, $AsSO_3SrNH_4 . 12H_2O$, und 1 g Natriumdisulfoxyarsenat, also wiederum im Gegensatz zu unseren Befunden das Monosulfoxyarsenat vorwiegend.

V. Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Arsenpentasulfid.

Die zunächst entstandenen Baryumsalze wurden mit der berechneten Menge Natriumsulfat in Natriumsalze verwandelt, und diese, wie oben beschrieben, analysiert:

0.5428 g lieferten 0.7436 g $BaSO_4$ = 18.84 % Gesamtschwefel.
0.3572 g „ 0.4844 g $BaSO_4$ = 18.65 „ Gesamtschwefel.
0.4014 g „ 0.3062 g $BaSO_4$ = 10.5 „ Sulfarsenatschwefel.
0.5404 g „ 0.4298 g $BaSO_4$ = 10.9 „ Sulfarsenatschwefel.

Das Verhältnis des Gesamtschwefels zum Sulfarsenatschwefel ist demnach 1.75 : 1. Es lag also lediglich ein Gemenge der drei Salze — Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat — vor. Das Salzgemenge besteht aus 34.5 % Sulfarsenat, 21.9 % Monosulfoxyarsenat und 43.6 % Disulfoxyarsenat. Der Fall liegt hier ähnlich wie beim Kalium. Läfst man die Salze auskrystallisieren, so erhält man zuerst kein Disulfoxyarsenat, sondern sogleich Gemenge.

6 g Arsenpentasulfid lieferten Mc Cay 3 g Mono- und 3 g Disulfoxyarsenat. Nach unseren Befunden würden aus 6 g des Sulfids etwa 3.6 g Monosulfoxyarsenat und 7.2 g Disulfoxyarsenat entstehen; in Beziehung auf das Monosulfoxyarsenat herrscht somit wie auch bei den anderen Salzen eine wenigstens annähernde Übereinstimmung, was im Hinblick auf die verschiedene Arbeitsweise (Mc Cay kocht das Arsenpentasulfid mit der Baryumhydroxydlösung, wir behandeln es bei gewöhnlicher Temperatur damit) und mit Rücksicht auf die abweichende beiderseitige Art der Untersuchung der Salze hervorzuheben ist. Beim Disulfoxyarsenat bleiben die Differenzen auch hier gröfsere.

VI. Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemenge von 1 Mol. Arsentrisulfid und 2 Atomen Schwefel.

Die Vermutung, dafs ein Gemenge von Arsentrisulfid mit Schwefel sich wie Arsenpentasulfid verhalten würde, wurde durch das Experiment im wesentlichen bestätigt.[1]

---

[1] Auch Herr Mc Cay bemerkt in seiner letzten Abhandlung, dafs durch Einwirkung von Alkali auf ein Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel sulfarsensaure und sulfoxyarsensaure Verbindungen entstehen.

Vermischt man frisch gefälltes, noch feuchtes Arsentrisulfid (1 Mol.) mit präzipitiertem Schwefel (2 Atomen) und fügt man dann 10°/₀ige kalte Natronlauge (6 Mol. NaOH) hinzu und läfst einen halben Tag stehen, so löst sich der gröfste Teil des Schwefels. Filtriert und konzentriert man behufs Krystallisation, so scheidet sich zuerst Natriumdisulfoxyarsenat sehr rein und in grofser Menge aus; in den späteren Krystallisationen liefsen sich mit Sicherheit Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat nachweisen. Da sich bei diesen Versuchen nie der gesamte Schwefel löste, mithin auch noch Salze des dreiwertigen Arsens vorhanden waren, wurde von einer Bestimmung des Gesamt- und Sulfarsenatschwefels abgesehen.

Diese Bildungsweise des Disulfoxyarsenats erscheint uns als die beste bis jetzt bekannte Darstellungsweise dieses Salzes.

VII. Einwirkung von wässeriger und alkoholischer Natronlauge auf Arsentrisulfid.

Löst man Arsentrisulfid in der für Orthosalz berechneten Menge Natronlauge, so färbt sich, wie schon Berzelius[1] feststellte, die Flüssigkeit bald braun, und allmählich scheidet sich ein braunes Pulver (im wesentlichen Arsen) aus, während gleichzeitig ein anderer Teil des Arsentrisulfids auf die Stufe der Arsensäure gehoben wird. Dieser Prozefs kommt bei gewöhnlicher Temperatur erst nach Wochen zum Abschlufs, zuweilen überzieht sich dabei die Glaswand mit einem sehr schönen braunen Spiegel. Erwärmt man die Lösung auf dem Wasserbade, so kommt der Vorgang rascher zu Ende.

Das sich abscheidende braune Pulver enthält stets eine geringe Menge Schwefel; Berzelius fand 3.4 °/₀ und es wurde auch von ihm für ein sehr niederes Sulfid des Arsens, $As_{12}S$, angesehen. Kühn und Nilson[2] fassen es als ein Gemenge von Arsen mit Schwefelarsen auf.

Die aus der Lösung abgeschiedenen Salze sind: Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat; Arsenat war nicht vorhanden. Auch in diesem Falle bestand die erste Krystallisation aus Disulfoxyarsenat.

Diese Reaktion ist der von Preis[3] — Einwirkung von Natriumsulfid auf arsenige Säure — gerade entgegengesetzt, sie führt aber

---

[1] *Pogg. Ann.* 7 (1826), 139.
[2] Gmelin-Kraut, 6. Aufl., 2, 2, 581.
[3] l. c.

zu den gleichen Resultaten; auch dort bilden sich unter Abscheidung von Arsen Sulfoxyarsenate.

Löst man Arsentrisulfid in alkoholischer Natronlauge und läfst man die Lösung in einer flachen Schale an der Luft stehen, so findet keine oder nur eine sehr geringe Abscheidung von Arsen statt, der nötige Sauerstoff wird der Luft entnommen und es scheiden sich beim Konzentrieren auch hier Salze der Arsenatstufe ab, nämlich Mono- und Disulfoxyarsenat, und im Gegensatz zu dem Versuche mit der wässerigen Natronlauge Arsenat. Sulfarsenat wurde nicht beobachtet.

Einwirkung von Säuren auf eine Lösung von Arsenpentasulfid in Laugen.

Endlich sei noch kurz die Frage beantwortet, wie Säuren auf Lösungen von Arsenpentasulfid in Laugen einwirken. Man begegnet gelegentlich in der Litteratur der Angabe, dafs hierbei das gesamte Arsen als Pentasulfid wieder niedergeschlagen werde. Das ist nicht der Fall; fügt man zu einer Lösung von Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat, welche nach dem Obigen beim Lösen von Arsenpentasulfid in Laugen entstehen, Salzsäure bis zur sauren Reaktion, so wird das Sulfarsenat völlig, das Disulfoxyarsenat teilweise und das Monosulfoxyarsenat fast gar nicht zerlegt, zugleich macht sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich bemerkbar. Filtriert man den Niederschlag, der gröfstenteils aus Arsenpentasulfid besteht, ab, und erwärmt man das Filtrat zum Sieden, so trübt es sich stark weifsgelblich infolge der Zersetzung des Di- und Monosulfoxyarsenats; das letztere zerfällt hierbei, wie bekannt, in arsenige Säure und Schwefel, die Zersetzung des ersteren ist dagegen nicht genauer untersucht. Jedenfalls bildet sich aber auch hierbei, wie wir festgestellt haben, arsenige Säure. Filtriert man wiederum, so enthält das Filtrat eine beträchtliche Menge arsenige Säure. Es wird demnach keineswegs das gesamte Arsen durch Säuren wieder gefällt.

Zusammenfassung.

1. In Übereinstimmung mit den Angaben Mc Cay's ergeben unsere Versuche, dafs sich beim Lösen von Arsenpentasulfid in Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak und Baryumhydroxyd nicht, wie Berzelius angab, Sulfarsenat und Arsenat, sondern Sulfarsenat und Sulfoxyarsenate bilden. Von Sulfoxyarsenaten sind Monosulfoxyarsenat

und Disulfoxyarsenat nachgewiesen, und zwar in allen Fällen. Aber während nach unseren Versuchen das Disulfoxyarsenat vorwiegt, findet Mc Cay das Monosulfoxyarsenat im Überschufs. Dabei unterscheidet sich unsere Arbeitsmethode von derjenigen Mc Cay's in Beziehung auf das Einwirkenlassen der verschiedenen Hydroxyde auf das Sulfid nur wenig — Mc Cay wendet die Hydroxyde im Überschufs an und kocht beim Baryumhydroxyd, während wir etwa die berechnete Menge nehmen und auch das Baryumhydroxyd nur bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lassen —; die beiderseitige Untersuchungsart der entstandenen Salze ist aber in jedem Fall eine ganz verschiedene.

Mc Cay legt auf die absoluten Werte der von ihm gefundenen Mengen Mono- und Disulfoxyarsenat keinen besonderen Wert, nur auf das Verhältnis beider zu einander; thatsächlich findet er nur 40 % derjenigen Menge Monosulfoxyarsenat, die sich nach seiner Gleichung hätte bilden müssen. Aufserdem bestimmt er das Sulfarsenat nicht, und gerade dessen Menge ist eine ganz andere, wenn sich vorwiegend Monosulfoxyarsenat bildet, als wenn besonders Disulfoxyarsenat entsteht. Sie beträgt etwa 50 % der entstehenden Salze im ersten Falle, 25 im zweiten.

Unsere Methode gestattet ein Gemenge der drei Salze — Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat — zu analysieren. Wo sich somit nur diese drei bilden, oder schliefslich durch Umlagerung anderer Salze entstehen, führt sie zum Ziele, so dafs man, wie z. B. bei der Einwirkung von Kalilauge auf Arsenpentasulfid, sagen kann: Man erhält beim Lösen von Arsenpentasulfid in kalter Kalilauge, Verwandlung der entstandenen Kaliumsalze mit Natriumperchlorat in Natriumsalze, die letzteren in solchen Mengen, welche der Gleichung:

$$4As_2S_5 + 24KOH = 3AsS_4K_3 + 3AsS_2O_2K_3 + 2AsSO_3K_3 + 12H_2O$$

entsprechen. Die Frage jedoch, ob sich das Arsenpentasulfid wirklich zu diesen drei Salzen löst, und ob sich nicht zuerst andere Salze bilden, welche — unter den gegebenen Umständen nicht beständig — sich in jene umlagern, ist noch nicht geklärt. Beim Natrium haben wir Anhaltspunkte dafür gefunden, dafs sich zunächst noch ein viertes Salz, vermutlich Trisulfoxyarsenat, bildet. Ebenso ist vom Kaliumdisulfoxyarsenat bekannt, dafs es leicht in andere Salze zerfällt. Welche Salze sich zuerst bilden, ist noch in keinem Falle klar entschieden.

Nach MC CAY findet dagegen die Auflösung von Arsenpentasulfid in Laugen vorwiegend im Sinne folgender Gleichung statt:

$$As_2S_5 + 6\,NaOH = AsS_4Na_3 + AsSO_3Na_3 + 3\,H_2O\,.$$

2. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemenge von Arsentrisulfid (1 Mol.) und Schwefel (2 Atomen) entstehen dieselben Salze, besonders Disulfoxyarsenat, welches sich auf diese Weise leicht darstellen läfst.

3. Die in der Litteratur verbreitete Angabe, dafs Säuren aus einer Lösung von Arsenpentasulfid in Laugen wieder alles Arsen als Pentasulfid fällen, trifft nicht zu, da die bei der Lösung des Sulfids ebenfalls entstehenden Sulfoxyarsenate von Säuren in der Kälte nur teilweise, beim Kochen aber unter Bildung von arseniger Säure zersetzt werden, welche gelöst bleibt.

4. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Arsentrisulfid bilden sich unter Abscheidung von Arsen Sulfarsenat, Mono- und Disulfoxyarsenat. Die umgekehrte Reaktion — Einwirkung von Natriumsulfid auf arsenige Säure — führt, wie PREIS fand, ebenfalls unter Arsenabscheidung zur Bildung von Sulfoxyarsenaten.

Wendet man alkoholische Natronlauge an, so findet keine oder nur eine geringe Arsenabscheidung statt und der nötige Sauerstoff wird der Luft entnommen. Die entstandenen Salze sind aber andere, nämlich Disulfoxyarsenat, Monosulfoxyarsenat und Arsenat. Sulfarsenat wurde nicht beobachtet.

5) Ein vorzügliches Reagens auf Sulfarsenat ist Brechweinsteinlösung, welche mit Kaliumnatriumtartratlösung versetzt ist; sie wirkt unter Bildung eines Antimonsulfids der Formel Sb_2S_4 nach der Gleichung:

$$AsS_4Na_3 + Sb_2O_3 = AsO_3Na_3 + Sb_2S_4\,.$$

Besonders irteressant und eigentümlich ist an dieser Reaktion die Reduktion des Sulfarsenats zu arseniger Säure. Da Arsenat und die Sulfoxyarsenate von dem Reagens nicht angegriffen werden, läfst sich Sulfarsenat mit Hilfe desselben von diesen selbst in stark verdünnten Lösungen sehr gut trennen.

München, Laboratorium für angewandte Chemie der königl. Universität, 16. Januar 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1901.

Über Perborate.

Von

S. Tanatar.

Im dritten Hefte des XXV. Bandes dieser Zeitschrift ist eine Arbeit des Herrn E. J. Constam und Frl. J. Cora Bennett über Perborate erschienen. Die Autoren konstatieren, dafs Perborsäure eine einbasische Säure von der Zusammensetzung HBO_3 ist, wie ich dieselbe als solche aufgefafst habe. Diese Auffassung habe ich thermochemisch begründet und gezeigt, dafs man in Perboraten gewöhnliche Salze hat und nicht Verbindungen der Hyperoxyde, wie man es in ähnlichen Fällen anzunehmen geneigt war.

Weiter habe ich angegeben, dafs elektrischer Strom (Elektrolyse) die Perborate zersetzt und dafs daher nur geringe Mengen der Perborate bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Orthoborate entstehen. Diese Angabe finden die Autoren nicht richtig. Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen des Natriumorthoborats haben die Verfasser eine Anodenflüssigkeit erhalten, deren ein Kubikzentimeter einen Tropfen Chamäleonlösung entfärbte und Jodkaliumlösung färbte. Ich habe jedesmal die ganze Menge der Anodenflüssigkeit (über 100 ccm) mit Chamäleon titriert. Dabei entfärbten sich 3—5 ccm Chamäleon. Unsere Resultate stimmen also ungefähr. Aber während ich aus diesen Ergebnissen auf die Bildung geringer Mengen der Perborate geschlossen habe, kommen die Autoren zum unerwarteten Schlusse, dafs bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Natriumorthoborat keine Spur von Hyperborat gebildet wird, sondern es entsteht an der Anode nur in geringer Menge Wasserstoffsuperoxyd. Aber, erstens geben die angewandten Reaktive keine Möglichkeit, Wasserstoffsuperoxyd von Perboraten zu unterscheiden, da beide Körper gleich reagieren. Zweitens geben ja Borate und Wasserstoffsuperoxyd gleich Perborate,

sodafs, die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds angenommen, man notwendig auch die Bildung der Perborate annehmen mufs. Ich glaube nicht, dafs man unter diesen Umständen sagen kann, dafs „keine Spur“ von Perboraten entsteht.

Die Autoren meinen, dafs Perborate sich mit Wasser zersetzen und daher nicht durch Elektrolyse wässeriger Lösungen von Orthoboraten gewonnen werden können. Wenn damit die vollständige Zersetzung der Perborate in Borate und Wasserstoffsuperoxyd gemeint ist, so ist es nicht richtig, wie folgende Versuche beweisen: Der Teilungskoeffizient des Wasserstoffstoffsuperoxyds zwischen Wasser und Äther, bei dem Gehalte von 2 % H_2O_2 in wässeriger Lösung und bei 17 °C, ist gleich 0.084. Wegen der beträchtlichen Löslichkeit des Wassers im Äther ist dieser Teilungskoeffizient mit der Konzentration des H_2O_2 und der Temperatur etwas veränderlich. Der Zusatz von Borax und noch mehr der Zusatz von Natriummetaborat zur wässerigen Lösung des H_2O_2 drückt den Teilungskoeffizient bei oben angegebenen Verhältnissen bis 0.037 und 0.012 herab. Das beweist, dafs ein grofser Teil des H_2O_2 gleich durch die Bildung der Perborate in wässeriger Lösung gebunden wird. Perborate können also durch Wasser bei weitem nicht vollständig zersetzt werden.

Zur Aussage der Autoren, dafs die Perborate durch Einwirkung oxydierender Agentien auf die borsauren Salze gebildet werden, will ich bemerken, dafs unterchlorige Säure, wie ich angegeben habe, Perborate zersetzt und daher mit Boraten keine Perborate giebt.

Odessa, chem. Laboratorium der Neuruss. Universität, 3/16. Dezbr. 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1901.

Über die quantitative Bestimmung des Magnesiums durch organische Basen.

Von

W. Herz und K. Drucker.

Vor kurzem hatte der eine von uns (H.)[1] darüber berichtet, dafs Zink aus seinen Salzlösungen durch Dimethylamin als $Zn(OH)_2$ gut ausgefällt und quantitativ bestimmt werden kann. Von gröfserem Wert erschien es, auch eine ähnliche Methode zur Ausfällung des Magnesiums für die Fälle auszuarbeiten, in denen es sich um eine quantitative Trennung des Magnesiums von Salzen der Alkalimetalle handelt; denn alle bisher vorgeschlagenen Methoden für diesen Zweck sind recht umständlich.

Die Ausfällung des Magnesiums kann mittels Dimethylamin in derselben Weise vorgenommen werden, wie es beim Zink beschrieben worden ist, wie aus folgenden Angaben hervorgeht:

Zu einer wässerigen Lösung von 1.270 g $MgSO_4 + 7H_2O$ und 0.2179 g K_2SO_4 wird wässerige Dimethylaminlösung in der Kälte gesetzt und stehen gelassen. Nach einigen Stunden und mehrfachem Dekantieren wird der Niederschlag abfiltriert, mit dimethylhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet, samt dem Filter verascht und über dem Teclubrenner geglüht. In dieser Weise wurden gefunden:

0.2111 g MgO = 10.0 % Mg
0.2098 g MgO = 10.0 % Mg
0.2077 g MgO = 9.9 % Mg.

Die Theorie verlangt 9.9 % Mg.

Damit ist bewiesen, dafs die Reaktion:

$$MgSO_4 + 2NH_2(CH_3)_2OH = Mg(OH)_2 + (NH_2(CH_3)_2)_2SO_4$$

[1] *Z. anorg. Chem.* **26**, 90.

im Sinne von links nach rechts der geschriebenen Gleichung quantitativ zu Ende verläuft.

In der vom $Mg(OH)_2$ abfiltrierten Flüssigkeit kann das Kaliumsulfat durch Eindampfen und Glühen bestimmt werden, da das überschüssige Dimethylamin beim Erhitzen über der Bunsenflamme verbrennt.

Der einzige Fehler dieser Methode kann darin gesehen werden, dafs das Auswaschen des auf dem Filter liegenden $Mg(OH)_2$ nicht sehr schnell vor sich geht.

Es erschien des Versuches wert, zu untersuchen, in welcher Weise völlig anders konstituierte organische Basen sich bei diesen Metallfällungen verhalten würden, und zu diesem Zwecke wurde Guanidin gewählt. Dasselbe gelangte zuerst als Karbonat zur Verwendung. Trotz eines beträchtlichen Überschusses gelang es aber nicht, das Magnesium auch nur annähernd vollständig zu fällen. In der über dem entstandenen Karbonatniederschlage stehenden klaren Flüssigkeit liefs sich auch nach tagelangem Stehen noch das Magnesium als Phosphat nachweisen. Die Reaktion führt also zu einem Gleichgewicht:

$$MgSO_4 + CNH(NH_2)_2H_2CO_3 \rightleftarrows MgCO_3 + CNH(NH_2)_2H_2SO_4.$$

Darauf wurde versucht, mit freiem Guanidin zu fällen. Dasselbe kann leicht aus dem billigen Karbonat durch Zusatz von $Ba(OH)_2$ gewonnen werden, wobei man nur darauf zu achten hat, dafs weniger Baryumhydroxyd zur Verwendung gelangt als dem Karbonat entspricht, damit die Lösung zwar etwas überschüssiges Guanidinkarbonat, aber kein $Ba^{\cdot\cdot}$ enthält. Diese Lösung wird in der Kälte zu einer Magnesiumsalzlösung gefügt, und das ausgefällte $Mg(OH)_2$ wie vorher bestimmt.

Die Reaktion:

$$MgSO_4 + CNH(NH_3OH)_2 = Mg(OH)_2 + CNH(NH_2)_2H_2SO_4$$

verläuft im Sinne von links nach rechts der geschriebenen Gleichung quantitativ zu Ende, wie folgende Zahlen erweisen:

Die Lösung enthält 1.2438 g $MgSO_4 + 7H_2O$ und 0.2179 g K_2SO_4. Gefunden wurden:

0.2053 g MgO entsprechend 10.0 % Mg
0.2062 g MgO „ 10.0 % Mg.

Berechnet ist der Prozentgehalt 9.9 %.

Es erscheint zweifellos, dafs sich diese Methode der Magnesiumanalyse auch mit Vorteil bei der Analyse von Silikaten verwenden lassen wird, bei denen bis jetzt die Bestimmung der Alkalimetalle gerade wegen der Trennung von Magnesium sich recht umständlich gestaltet.

Die Benutzung der starken organischen Basen zu analytischen Zwecken ist durch die Daten dieser und der anfangs citierten Arbeit[1] als praktisch erwiesen worden und wird sich wahrscheinlich auch in anderen Fällen brauchbar zeigen.

[1] Bei Fortführung der Versuche über die quantitative Bestimmung des Zinks durch Dimethylamin hat es sich als praktisch herausgestellt, keinen zu grofsen Überschufs des Fällungsmittels zu gebrauchen oder denselben durch Erhitzen wegzuschaffen, da sonst leicht etwas zu niedrige Zahlen gefunden werden.

Chemisches Institut der Universität Breslau.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1901.

Litteraturübersicht.

Allgemeines.

Tabelle der Atomgewichte, aufgestellt von der Atomgewichtskommission der Deutschen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1901. (Beilage zu den *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1901**, Heft 1.)

Die von der Kommission für dieses Jahr festgesetzten und auf Sauerstoff gleich 16 bezogenen Atomgewichte sind die folgenden:

(Siehe Tabelle, S. 351.)

Dieser Tabelle ist ein Text beigegeben, der wegen der großen Wichtigkeit der Atomgewichtsfrage hier ungekürzt zum Abdruck gelangen soll:

Bemerkungen.

„Die Atomgewichte der beiliegenden Tabelle I sind im wesentlichen die gleichen, wie die im vorigen Jahre von der unterzeichneten Kommission mitgeteilten. Nur wurden der Vollständigkeit halber die nunmehr mit genügender Bestimmtheit als einheitlich erwiesenen Stoffe Gadolinium, Krypton, Neon, Thulium und Xenon neu aufgenommen. Von einigen geringfügigen Änderungen, die noch an einigen Atomgewichtswerten hätten angebracht werden können, glaubten wir Abstand nehmen zu dürfen, um den vielfach geäußerten Wünschen nach einer möglichst konservativen Behandlung dieser Zahlen entgegenzukommen. Was das Atomgewicht des Wasserstoffes betrifft, so haben wir trotz mehrfacher Einwendungen den früher benutzten Wert 1.01 beibehalten, weil derselbe für fast alle praktischen Rechnungen vollständig genügt. In den seltenen Fällen, wo er nicht ausreicht, wird man zu der Zahl 1.008 oder 1.0076 greifen.

Da die internationale Abstimmung (vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1877) eine bedeutende Mehrheit für die Grundlage O = 16 ergeben hatte, so hielt die Kommission sich nicht für berechtigt, von dieser abzugehen. Dies war um so weniger möglich, als inzwischen der inter-

Internationale Atomgewichte:

Element	Zeichen	Atomgewicht	Element	Zeichen	Atomgewicht
Aluminium .	Al	27.1	Neon . . .	Ne	20
Antimon .	Sb	120	Nickel . .	Ni	58.7
Argon . .	A	39.9	Niobium . .	Nb	94
Arsen . . .	As	75.0	Osmium . .	Os	191
Baryum . .	Ba	137.4	Palladium .	Pd	106
Beryllium .	Be	9.1	Phosphor .	P	31.0
Blei . . .	Pb	206.9	Platin . .	Pt	194.8
Bor . . .	B	11	Praseodym .	Pr	140.5
Brom . . .	Br	79.96	Quecksilber.	Hg	200.3
Cadmium .	Cd	112.4	Rhodium .	Rh	103.0
Cäsium . .	Cs	133	Rubidium .	Rb	85.4
Calcium . .	Ca	40	Ruthenium .	Ru	101.7
Cerium . .	Ce	140	Samarium .	Sa	150
Chlor . . .	Cl	35.45	Sauerstoff .	O	16.000
Chrom . .	Cr	52.1	Scandium .	Sc	44.1
Eisen . . .	Fe	56.0	Schwefel .	S	32.06
Erbium . .	Er	166	Selen . . .	Se	79.1
Fluor . . .	F	19	Silber . .	Ag	107.93
Gadolinium.	Gd	156	Silicium . .	Si	28.4
Gallium . .	Ga	70	Stickstoff .	N	14.04
Germanium.	Ge	72	Strontium .	Sr	87.6
Gold . . .	Au	197.2	Tantal . .	Ta	183
Helium . .	He	4	Tellur . .	Te	127
Indium . .	In	114	Thallium .	Tl	204.1
Iridium . .	Ir	193.0	Thorium . .	Th	232.5
Jod . . .	J	126.85	Thulium . .	Tu	171
Kalium . .	K	39.15	Titan . . .	Ti	48.1
Kobalt . .	Co	59.0	Uran . . .	U	239.5
Kohlenstoff.	C	12.00	Vanadin . .	V	51.2
Krypton . .	Kr	81.8	Wasserstoff.	H	1.01
Kupfer . .	Cu	63.6	Wismut . .	Bi	208.5
Lanthan . .	La	138	Wolfram .	W	184
Lithium . .	Li	7.03	Xenon . .	X	128
Magnesium .	Mg	24.36	Ytterbium .	Yb	173
Mangan . .	Mn	55.0	Yttrium . .	Y	89
Molybdän .	Mo	96.0	Zink . . .	Zn	65.4
Natrium . .	Na	23.05	Zinn . . .	Sn	118.5
Neodym . .	Nd	143.6	Zirkonium .	Zr	90.7

nationale Kongreſs für angewandte Chemie in Paris sowie die Deutsche Elektrochemische Gesellschaft auf ihrer Hauptversammlung in Zürich sich dafür erklärt hatten. Auch von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ist diese Norm adoptiert worden. Endlich basieren darauf eine groſse Zahl bereits erschienener grundlegender Tabellen, wie diejenigen, welche in dem weit verbreiteten Taschenbuch für Sodafabrikation von G. LUNGE (III. Auflage, Berlin 1900), sowie in dem Werke von F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN über das Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig 1898) vorkommen. In den Laboratoriumsgebrauch sind die auf O = 16 bezogenen Atomgewichte durch F. W. KÜSTER's Logarithmische Rechentafeln für Chemiker[1] (II. Aufl., Leipzig 1900) eingeführt worden."

„Andererseits sind der Kommission aus den Kreisen der Deutschen Chemischen Gesellschaft eine nicht unerhebliche Anzahl Stimmen zugekommen, welche die didaktischen Schwierigkeiten betonen, die eine Abweichung des Atomgewichtes des Wasserstoffes von der runden Zahl Eins mit sich bringen soll. Wiewohl die Kommission sich bereits früher dahin ausgesprochen hat (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **33**, 1880), daſs sich derartige Schwierigkeiten vermeiden oder unschwer überwinden lassen, so hat sie sich doch der Erwägung nicht verschlossen, daſs die Bewertung dieses Punktes subjektiver Beurteilung überlassen werden muſs. Sie hat daher unter Zugrundelegung des Verhältnisses 16 : 15.88 die Zahlen der internationalen Tabelle reduziert und giebt anliegend für diejenigen, welche der Grundlage H = 1 den Vorzug geben, die hierauf umgerechnete Tabelle II.

Für die Berechnung von Analysen sind beide Tabellen insofern gleichwertig, als es sich ja hier nur um das Verhältnis der Werte handelt, und die prozentische Zusammensetzung eines gegebenen Stoffes sich daher aus beiden gleich ergeben muſs. Nun dienen aber die Atomgewichte noch für viele andere stöchiometrische Rechnungen, bei denen es nicht nur auf die relativen, sondern auch auf die absoluten Werte, also auf die Einheit selbst ankommt. So u. a. bei der Bereitung titrierter Lösungen. Es ist natürlich nicht gleichgültig, ob für Normaloxalsäure 63.03 oder 62.55 g Substanz zum Liter gelöst werden. Werden solche Lösungen z. B. käuflich bezogen, so ist es unerläſslich zu wissen, welche der beiden Tabellen bei der Bereitung zur Grundlage diente. Der Einfachheit halber dürfte es sich empfehlen, hier und in analogen Fällen die Tabelle I (Sauerstoff = 16) stillschweigend als Norm anzu-

[1] Wenn die in diesen Tafeln benutzten Atomgewichte z. T. auch weniger stark abgerundet sind als die „internationalen Atomgewichte", so erleidet hierdurch der Gebrauch der „Logarithmischen Rechentafeln" keinerlei Einschränkung, weil die letzten Decimalstellen in den Resultaten gar nicht mehr zur Geltung kommen. Die Tafeln sind deshalb für die voll ausgenutzten, wie für die abgerundeten Atomgewichte ganz gleich brauchbar.

sehen, und nur wenn nach der Tabelle II gearbeitete wurde, dies noch ausdrücklich anzugeben.

Die absoluten Werte kommen ferner noch für zahllose andere stöchiometrische Grössen, wie Gasdichten, Molekulargewichte, elektrochemische, thermochemische Konstanten u. a. m. in Betracht. Diese letzteren Zahlen sind bisher ausschliefslich auf die Grundlage O = 16 bezogen worden. Ein Abgehen von dieser Grundlage erscheint hier nicht möglich, und so gelangt die Kommission zu folgendem vermittelnden Vorschlage:

Die auf O = 16 bezogenen Atomgewichte sollen nach wie vor „internationale Atomgwichte" genannt werden; die auf H = 1 bezogenen mögen zum Unterschiede von ihnen „didaktische Atomgewichte" heifsen.

Für gewichtsanalytische und präparative Zwecke können beide Tabellen ohne Unterschied benützt werden, ebenso wird man in der Mafsanalyse die eine oder die andere Tabelle zu Grunde legen können; natürlich vorausgesetzt, dafs in ein und derselben Untersuchung und Berechnung nur die zusammengehörigen Werte zur Anwendung kommen. Für alle physikalisch-chemischen Konstanten und überhaupt für alle Fälle, in denen es auf die absoluten Werte der Atomgewichte oder, mit anderen Worten, auf den Bezugswert ankommt, sollen dagegen ausschliefslich und stillschweigend die internationalen Atomgewichte dienen.

Auf diese Weise wird bis zum Zusammentritt einer engeren internationalen Kommission ein Zustand geschaffen, der für die Berechnungen der analytischen Praxis der erstrebten Einigung wenigstens nahe kommt.

Die Atomgewichtskommission
der Deutschen Chemischen Gesellschaft

LANDOLT. OSTWALD. SEUBERT."

Der Referent glaubte auf die Mitteilung der vorstehend mehrfach erwähnten Tabelle II mit den „didaktischen Atomgewichten" verzichten zu können, in der Annahme, dafs bei den Lesern dieser Zeitschrift ein Bedürfnis nach dieser Tabelle nicht vorhanden ist. Er kann die Veröffentlichung dieser Tabelle durch die Atomgewichtskommission überhaupt nur als einen bedauerlichen Mifsgriff betrachten, indem dadurch der Zwiespalt direkt begünstigt wird. Hoffentlich läfst auch die Atomgewichtskommission diese Tabelle im nächsten Jahre fallen, wodurch die Herbeiführung der endlichen vollständigen Einigkeit in dieser wichtigen Angelegenheit sehr beschleunigt werden dürfte. Diejenigen Fachgenossen, welche gegenwärtig noch didaktische Schwierigkeiten bei der Benutzung der auf Sauerstoff gleich 16 bezogenen Zahlen anzutreffen glauben, werden dann wohl auch zu der Überzeugung durchgedrungen sein, dafs diese

Schwierigkeiten gar nicht vorhanden sind. Es sind schon erfreuliche Anzeichen dafür vorhanden, dafs diese Erkenntnis Fortschritte macht.

F. W. Küster.

Beitrag zum Studium der verdünnten Lösungen, von N. Tarugi und G. Bombardini. (*Gazz. chim.* **30,** II, 405—420.)

Die Werte für den Dissoziationsgrad wässeriger Lösungen mehrerer Schwermetallsulfate, welche einerseits aus Frier- und Siedepunktsänderungen, andererseits aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet wurden, stimmen absolut nicht überein. Auf Grund ihrer Resultate halten die Verf. die Theorie der elektrolytischen Dissoziation für unzureichend. In der an Druckfehlern überreichen Abhandlung wird unzweckmässigerweise der nämliche Buchstabe i sowohl für das Verhältnis des berechneten Molekulargewichtes zum gefundenen, sowie für dasjenige der gemessenen Leitfähigkeit zu der für unendliche Verdünnung folgenden angewandt; ebenso werden Molekulargewichte und Leitfähigkeit mit dem gleichen Buchstaben M bezeichnet. Da bei konzentrierteren Lösungen häufig geringere Änderungen des Frier- oder Siedepunktes gefunden wurden, als bei verdünnteren Lösungen des nämlichen Salzes, und ferner die hydrolytische Spaltung nicht berücksichtigt wurde, kann der Ref. die Bedenken der Verf. über die Haltbarkeit der elektrolytischen Dissoziationstheorie vorläufig noch nicht teilen.

Schaum.

Über die Grösse der in kolloïdalen und in Pseudolösungen befindlichen Teilchen, von C. A. Lobry de Bruyn. (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **19,** 251—258.)

Aus der Thatsache, dafs manche der genannten Lösungen noch gewisse optische Wirkungen hervorrufen, schliefst der Verfasser, dafs die gelösten Molekeln einen Durchmesser von 5—10 $\mu\mu$ haben. Er findet das in Übereinstimmung mit kryoskopischen und anderen Molekulargewichtsbestimmungen, die an Stärke, Gelatine, Gummi u. s. w. vorgenommen wurden. Der Referent mifstraut allen derartigen Bestimmungen.

F. W. Küster.

Einiges über das Verhalten elektrolytischer Glühkörper, von W. Nernst und W. Wild. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7,** 373—376.)

Die Glühstifte der Nernstlampe, welche bekanntlich aus Gemischen der Oxyde des Zirkons, des Thoriums, des Yttriums und anderer seltenen Erden bestehen, leiten bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, bei höherer Temperatur aber recht gut. Die Leitfähigkeit wechselt natürlich von Stift zu Stift. Für einen derselben betrug sie in hundertstel reziproken Ohm pro Centimeterwürfel:

Temperatur:	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°
Leitfähigkeit:	0.03	0.16	0.64	1.84	3.6	9.9

Wenn die Belastung zurückgeht, steigt der Wattverbrauch pro Kerze sehr stark, z. B. von 0.61 auf 2.36. Die Lebensdauer der Glühstifte ist sehr von der Belastung abhängig. Bei mittlerer Belastung (1.35 Watt pro Kerzenstärke) ist sie für die dünnsten Stifte etwa 180 Stunden, für die dicksten aber wohl doppelt so lang. Man kann durch starke Belastung die Helligkeit so steigern, dafs ein Quadratmillimeter der Stiftoberfläche das Licht von 16 Kerzen ausstrahlt! Während also das normal brennende Nernstlicht pro Kerze etwa $1^1/_3$ Watt verbraucht, verbraucht die Glühlampe 4 Watt, die Bogenlampe mit Glocke 1.7 Watt, ohne Glocke 1 Watt. Bei der Beurteilung ist noch zu beachten, dafs das Nernstlicht rein weifs ist, während die Glühlampe bekanntlich sehr rotes Licht giebt. Sehr geeignet ist die Nernstlampe für objektive Galvanometerablesung, indem der gerade Stift ein so helles Bild giebt, dafs man dasselbe auch im unverdunkelten Auditorium genügend sieht. Aus demselben Grunde wird man die Lampe sehr zweckmäfsig auch für Projektionsapparate, für Spektralapparate und dergleichen sehr vorteilhaft benutzen können. *F. W. Küster.*

Über die Verflüssigung von Gasgemischen, von F. CAUBET. (*Compt. rend.* **131**, 1200—1202.)

Über feste Lösungen in einem Gemisch dreier Substanzen, von G. BRUNI und F. GORNI. (*Atti R. Accad. dei Lincei Roma* **9**, 326 bis 332.)

Anorganische Chemie.

Die Zersetzung der Chlorate, III. Teil, von WILLIAM H. SODEAU. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 209.)

Über die Natur der Polyjodide und ihre Dissoziation in wässerigen Lösungen, von H. M. DAWSON. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 215—216.)

Der Verfasser hat das zu erwartende Resultat gefunden, dafs sich die Jodadditionsprodukte des Jodkaliums und der Jodwasserstoffsäure ebenso stark elektrolytisch spalten, wie das Jodkalium und die Jodwasserstoffsäure selbst. *F. W. Küster.*

Über das Refraktionsvermögen des Tellurs in einigen seiner Verbindungen, von G. PELLINI und A. MENIN. (*Gazz. chim.* **30**, II, 465—475.)

Über die Verbrennung des Stickstoffes, von R. SALVADORI. (*Gazz. chim.* **30**, II, 389—404.)

Verf. beschreibt einen Apparat zur Verbrennung des Stickstoffes in einer Knallgasflamme, welcher sich zur Vorführung in der Vorlesung eignet. *Schaum.*

Bücherschau.

Lehrbuch der anorganischen Chemie, von Prof. Dr. H. Erdmann in Halle. 2. Aufl., mit 287 Abbildungen, 1 Rechentafel und 6 farbigen Tafeln. 757 Seiten. (Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1900. Preis geb. 15 M.)

Die erste Auflage des vorliegenden Buches ist nicht nur von dem Unterzeichneten (*Z. anorg. Chem.* **20**, 73—75), sondern auch von einer Autorität wie W. Ostwald (*Zeitschr. phys. Chem.* **27**, 381—382) recht ungünstig beurteilt worden. Wenn nun trotz der Überfüllung des Marktes mit Lehrbüchern der anorganischen Chemie schon jetzt, nach zwei Jahren, die zweite Auflage des Werkes vorliegt, so könnte man darin einen Beweis dafür sehen wollen, dafs die ungünstige Beurteilung zu Unrecht erfolgt sei. Bei näherem Zusehen wird man jedoch dahin gelangen, dafs der Absatz eines elementaren Lehrbuches der Chemie nicht notwendig der Gediegenheit seines Inhaltes zu entsprechen braucht; denn die Käufer eines solchen Buches sind doch der erdrückenden Mehrzahl nach Anfänger in der Wissenschaft, denen ein kritisches Urteil über das Gebotene nicht möglich ist, die sich vielmehr durch die Versicherung in der Vorrede. die Behandlung des Gegenstandes sei modern, durch die Trefflichkeit der Abbildungen und Tafeln. durch die Gediegenheit der Ausstattung und ähnliche Äufserlichkeiten zum Ankauf des Werkes bestimmen lassen.

Da wir so zufällig gerade auf die Äufserlichkeiten gekommen sind, so können wir auch gleich bei denselben stehen bleiben, zumal sie die starke Seite auch der zweiten Auflage des Buches in jeder Hinsicht sind. Der geschmackvolle Leinwandband desselben ist — einschliefslich des roten Schnittes — die reine Mimikry nach bekannten Ostwald'schen Büchern. die 287 Abbildungen sind vorzüglich, die zahlreichen Spektraltafeln über jedes Lob erhaben. Papier, Drucklegung und die sonstige ganze Ausstattung vornehm und gediegen, wie man das bei Büchern des Vieweg'schen Verlages nicht anders erwartet. Aber der Kern dieser schönen Schale, der Kern! Es soll anerkannt werden, dafs der Verfasser sichtlich bemüht war, Fehler und grobe Unrichtigkeiten, auf die anläfslich

der ersten Auflage hingewiesen wurde, zu verbessern, aber der ganze Standpunkt von welchem aus das Buch geschrieben ist, ist leider derselbe geblieben, so dafs der Referent hierüber wörtlich wiederholen könnte, was er anläfslich der Besprechung der ersten Auflage gesagt hat. Die langatmige Einleitung, in welche alle möglichen und unmöglichen Theorien und Gesetze hineingepfropft sind, mit denen der Anfänger doch nichts anzufangen weifs, ist bestehen geblieben. Die so komisch wirkende Belehrung der ersten Auflage über die römischen Ziffern u. s. w. ist zwar fortgefallen, aber doch mufs uns Chemiker ein Gefühl der Beschämung beschleichen, wenn wir sehen, wie der Autor die jungen Leute einschätzt, von denen er erwartet, dafs sie darangehen, sich wissenschaftlich mit Chemie zu beschäftigen. Während Ostwald in seinen „Grundlinien" mit Recht verlangt, man solle sich daran gewöhnen, an Vorkenntnisse und Denkvermögen des angehenden Chemikers nicht geringere Anforderungen zu stellen, als an die des jungen Physikers, setzt Erdmann bei den Lesern seines Buches augenscheinlich noch nicht einmal Tertianerkenntnisse voraus; denn sonst würde er nicht für nötig halten, z. B. auf Seite 2 bis zum Überdrufs ausführlich auseinanderzusetzen, was die Potenzen von 10 bedeuten, dafs $10^6 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 = 1000000$ u. s. w. ist. Auch lernt man doch schon in den untersten Klassen der Schule die Beziehungen von Meter, Centimeter und Millimeter u. s. w. zu einander, und wer das wirklich noch nicht wissen sollte, soll doch Belehrung darüber nicht aus einem Lehrbuche der Chemie schöpfen.

Wenn wir nun als das Hauptsächlichste und Wichtigste für ein Lehrbuch den Standpunkt näher ins Auge fassen, von dem aus der Verfasser den Stoff vorträgt, so mufs bedauert werden, dafs es derselbe geblieben ist, von dem aus die erste Auflage geschrieben wurde. Von einem modernen Lehrbuche der anorganischen Chemie, das Anspruch darauf macht, zu den wissenschaftlichen gezählt zu werden, darf man doch erwarten, dafs das Massenwirkungsgesetz, die Lehren von der Natur der Salze und dergleichen, zum Angelpunkt der theoretischen Entwickelungen und Darstellungen gemacht werden, hier jedoch findet man diese Dinge teils gar nicht erwähnt, teils nur nebenbei und oft nicht einwandsfrei angedeutet, jedenfalls ohne tieferen Einflufs auf den Vortrag des Ganzen. Der Grund hierfür ist augenscheinlich der, dafs der Verfasser selbst der Entwickelung unserer Wissenschaft in dieser Richtung nicht in dem Mafse gefolgt ist, wie es wünschenswert erscheint. Wer auf die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes u. dergl. auf chemische Probleme verzichtet, verzichtet eben überhaupt auf jedes tiefere Eindringen in die Gesetzmäfsigkeiten der chemischen Umsetzung, der bleibt stets an der Oberfläche der Wissenschaft, für den bleibt die Chemie ein Teil der lediglich beschreibenden Naturwissenschaft. Der Referent kann sich nicht vorstellen, wie man heutigen Tages auch nur das elementarste Colleg über anorganische

Experimentalchemie lesen kann, ohne fortwährend auf das Massenwirkungsgesetz zurückzugreifen. Im übrigen ist das Buch keineswegs sparsam mit der Mitteilung von Theorien, im Gegenteil, Theorien oft sehr zweifelhafter Güte beeinflussen die Darstellung sehr oft mehr als gut ist, und die Gegner derartiger „Theorien" könnten hier manches Beispiel dafür finden, wie verderblich es werden kann, wenn man die Thatsachen immer durch die oft stark getrübte Brille der Theorie betrachtet.

Die erste Auflage des Buches enthielt in nicht ganz kleiner Zahl zum Teil recht böse Fehler. Auch in der neuen Auflage fehlen dieselben nicht. So ist auf Seite 7 das Gramm falsch definiert. Die richtige Definition findet der Verfasser z. B. in OSTWALD's „Grundlinien" S. 24. Weiter ist das Beispiel für die Bestimmung des Volumgewichtes (S. 14) fehlerhaft — abgesehen von einem Druckfehler — indem hier, im Gegensatz zu den richtigen Definitionen auf S. 11, die Wärmeausdehnung des Wassers unberücksichtigt geblieben ist. Der Anfänger mufs hierdurch irre werden, denn wenn die Rechnung so ausgeführt wird, wie das Beispiel lehrt, erhält man nicht mit steigender Temperatur notwendig kleiner werdende Volumgewichte, wie auf S. 13 angegeben ist, sie können sogar auch mit steigender Temperatur gröfser werden. Wasser wird eben nicht „natürlich" gleich 1 gesetzt!

Auf S. 22 entsprechen die Definitionen für „Schmelzpunkt", „Siedepunkt", „Erstarrungspunkt" und „Verdichtungstemperatur" durchaus nicht dem heutigen Stande der Wissenschaft, sie sind vielmehr direkt irreführend, indem man aus ihnen schliefsen mufs, dafs Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt einerseits und Siedepunkt und Verdichtungstemperatur andererseits etwas ganz verschiedenes seien.

Auf S. 33 ist die Definition für ein ideales Gas falsch. Auch das kriegerische Beispiel hinkt mehrfach bedenklich. So ist z. B. die Flugbahn der kleinkalibrigen Infanteriegeschosse keineswegs um so geradliniger, je brisanter die Ladung ist, denn die Geradlinigkeit hängt einzig und allein von der Anfangsgeschwindigkeit ab. Nun kann man aber mit dem alten, ehrlichen Schwarzpulver recht grofse Anfangsgeschwindigkeiten erreichen, während noch so brisante Sprengstoffe bei schwacher Ladung kleine Geschwindigkeiten, also stark gekrümmte Flugbahnen geben.

Der Satz „Die Thatsache, dafs sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viele Moleküle befinden, ist zuerst von AVOGADRO aufgefunden..." (S. 35) ist geeignet, bei dem Anfänger ganz falsche Vorstellungen zu erwecken über den Begriff der „Thatsache", der „Hypothese", der „Theorie" u. s. w. Die Behauptung, auf S. 34 bei den Physikern sei es üblich, den Druck, den ein Gas ausübt, gleich $\frac{1}{2}\, m c^2$ zu setzen, ist überraschend. Die Physiker pflegen sonst Druck und lebendige Kraft scharf auseinander zu halten und ersteren durch $\frac{m\, n\, c^2}{3\, v}$ wiederzugeben.

Die Tabelle auf S. 61 ist ein geradezu klassisches Beispiel für den Mangel an Zahlenkritik, der sich im ganzen Buche findet. Hier werden alle Atomgewichte auf zwei Dezimalstellen angegeben, auch bei den Elementen, wo die ganzen Zahlen schon um einige Einheiten unsicher sind. Wenn sich unsere akademischen Lehrer derartige grobe Verstöfse gegen die elementaren Regeln des Rechnens zu schulden kommen lassen — auf die noch dazu zum Überdrufs oft aufmerksam gemacht worden ist — dann darf man sich auch nicht wundern, wenn die Schüler solcher Lehrer später in der Praxis z. B. aus dem Volumgewicht der Milch einen Wasserzusatz ebenfalls bis auf zwei Dezimalen herausrechnen, wo doch auch die ganzen Zahlen schon unsicher sind. Wir Chemiker aber fordern dadurch den Spott aller derer heraus, die mit Zahlen umzugehen gelernt haben. — Dafs der Verfasser dem internationalen Übereinkommen entgegen Sauerstoff mit 15.88 zu Grunde gelegt hat, bedarf kaum der Erwähnung, da es ja nicht anders zu erwarten war. — Während vieles, was sehr wichtig ist, in dem Buche nicht zu finden ist (cf. „Massenwirkungsgesetz"), ist auf ganz unwichtige Dinge viel Platz verwendet. So bringen z. B. die Figuren 81—86 Einzelheiten bezüglich der Apparate zur Argondarstellung, die weder allgemeines Interesse haben, noch der sonstigen Behandlungsweise des Stoffes entsprechen. Derartiges würde man in ausführlichen, vier- und mehrbändigen Handbüchern mit Recht suchen, in ein so wenig umfangreiches Lehrbuch aber gehört es nicht hinein, darin ist kein Platz für derartige technische Einzelheiten.

Auf S. 67 wird anläfslich der Dampfdichtebestimmung durch Luftverdrängung nach V. Meyer gesagt: „Hat man die gewöhnliche feuchte atmosphärische Luft zur Füllung der Glasbirne verwendet, so ist es unzulässig, die Tension des Wasserdampfes von dem beobachteten Barometerstande abzuziehen, wie dies die Physiker zu thun pflegen." Der Verfasser scheint hiernach zu glauben, dafs bei Anwendung gewöhnlicher feuchter Luft nichts in Abzug zu bringen sei. Das ist unrichtig; da die Luft durchschnittlich nur $^2/_3$ gesättigt ist, mufs man durchschnittlich $^1/_3$ der Wasserdampftension in Abzug bringen. Auch der Vorwurf, der den Physikern gemacht wird, ist unberechtigt. Denn was „die Physiker zu thun pflegen", ersieht man doch wohl am besten aus Kohlrausch's „Praktischer Physik". Hier steht aber auf S. 73 (8. Aufl.) ganz genau, wie zu korrigieren, und zwar *richtig* zu korrigieren ist!

Bei der Besprechung des Druckeinflusses auf den Schmelzpunkt des Eises (S. 131) und der Zerfliefslichkeit mancher Stoffe (S. 132—133) hätten doch wohl die *Gründe* für diese Erscheinungen besprochen werden können. (Der Verfasser findet dieselben in Ostwald's „Grundlinien".)

Auf S. 172 sind die Dissoziationsverhältnisse des Stickstofftetroxyds zwar ziemlich ausführlich erörtert, hierbei ist aber *der Einflufs des*

Druckes ganz vergessen! Die Angaben der Tabelle sind aber ohne Angabe des Druckes sinnlos.

Bezüglich der Überschwefelsäure (S. 254) ist zu bemerken, dafs die Formel $H_2S_2O_8$ ganz sichergestellt ist. Die Behauptung Darrieus', dafs die Überschwefelsäure im Bleiakkumulator eine Rolle spiele, ist doch schon vor etwa 7 Jahren von Elbs und Schönherr so gründlich widerlegt worden, dafs man sich wundern mufs, diese Behauptung hier wiederzufinden.

Auf S. 443 werden Stoffe, die aus ihren Komponenten unter Wärmebindung entstehen, als exotherm (!) bezeichnet. Es wäre interessant gewesen, hiermit die Definition von endotherm zu vergleichen. Letzteres Wort wurde jedoch in dem ganzen Werke vergebens gesucht. — —

Der Referent hat sich mit dem vorliegenden Buche ausführlicher beschäftigen müssen, als es ihm lieb war und als es bei solchen Besprechungen sonst zu geschehen pflegt. Er hat das gethan, um sein wenig günstiges Urteil zu begründen, da dieses Urteil von der grofsen Mehrzahl derjenigen, die sonst über das Buch bekannt geworden sind, sehr abweicht. Eine Sammlung solcher Urteile, selbst solcher aus politischen Tageszeitungen (Berliner Tageblatt, Münchner Allgemeine Zeitung, Strafsburger Post). liegt dem Buche selbst bei, und diese Sammlung fällt einem seit Wochen fast aus jeder Zeitschrift entgegen, die man aufschlägt. Es war bisher in unserer Wissenschaft nicht Sitte, auf diese Art mit (gröfstenteils) namenlosen lobenden Besprechungen Reklame zu machen. *F. W. Küster.*

La Theorie des Jons et l'Électrolyse par Auguste Hollard, Chef du Laboratoire central de la Compagnie française des Métaux. 159 Seiten mit 12 Figuren im Text. Prix: 5 Francs. (Paris, Carré & Naud, 1900.)

Es ist eine bedauerliche Thatsache, dafs die „modernen Theorien" der neueren Chemie bei unseren französisch sprechenden Fachgenossen noch so wenig Eingang gefunden haben — zum augenfälligen Schaden unserer lieben Nachbarn und unserer gemeinsamen Wissenschaft. Jeder Versuch, hier Wandel zu schaffen, ist deshalb mit Freuden zu begrüfsen, und das vorliegende Buch ist als ein derartiger Versuch zu betrachten, und zwar als ein recht gelungener Versuch. Es ist zu hoffen, dafs das Buch recht grofse Verbreitung und Beachtung findet. *F. W. Küster.*

Über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles.

Von

EMIL ABEL.

Die Zahl der Elemente, die in mehr als in einer Oxydationsstufe auftreten können, ist eine beträchtliche. Je weiter sich die Experimentaluntersuchungen erstrecken und je mehr Aufmerksamkeit auch den selteneren und schwieriger zugänglichen Verbindungen geschenkt wird, desto häufiger gelangt man zu dem Resultate der Veränderlichkeit der chemischen Valenz desselben Elementes. Von den 70 bekannteren Elementen besitzen nach dem Stande unseres heutigen Wissens nicht weniger als 36[1] die Fähigkeit, in mehreren Oxydationsstufen vorkommen zu können, viele in zwei, manche in drei und vier, vereinzelte, wie das Molybdän, selbst in fünf verschiedenen Wertigkeiten.

Den Ausgangspunkt zur Erlangung zahlenmäfsiger Beziehungen zwischen diesen einzelnen Oxydationsgraden liefert natürlich die Untersuchung ihres gegenseitigen Gleichgewichtes. Die Litteratur auf diesem Gebiete ist noch recht spärlich, hauptsächlich wohl deshalb, weil in den meisten Fällen eine von den Wertigkeiten ganz besonders hervortritt, so dafs neben ihr die quantitative Bestimmung der übrigen oft sehr schwierig, oft ganz unmöglich wird. — Für zwei Metalle, nämlich für Quecksilber und Kupfer, enthält vorliegende Arbeit, die ich auf Anregung des Herrn Professor NERNST unternahm, die Ermittelung dieses Gleichgewichtes. Seiner speziellen Behandlung mögen einige Darlegungen allgemeinen Inhalts vorausgehen, welche die Beziehungen enthalten, die die unmittelbare Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung auf derartige Gleichgewichte ergiebt.

---

[1] Nach der Atomgewichtstabelle in den „phys.-chem. Tabellen“ von v. BUCHKA. S. 2.

A. Theoretischer Teil.

Das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles ist abhängig von der Art des jeweiligen Bodenkörpers. Es sind nach diesem Gesichtspunkte zwei Gruppen von Gleichgewichten zu unterscheiden:

1. das Gleichgewicht zwischen verschiedenwertigen Ionen bei Gegenwart des elektrisch-neutralen Kations (Metalles), und
2. das Gleichgewicht bei Gegenwart des elektrisch-neutralen Anions (Metalloids) als Bodenkörpers.

1. Das elektrisch-neutrale Metall ist Bodenkörper.

Ist M das Metall, das zwei verschiedenwertige, m- und n-wertige, Ionen zu bilden vermag, — das m-wertige sei mit $\overset{(m+)}{M}$, das n-wertige mit $\overset{(n+)}{M}$ bezeichnet und $m > n$ vorausgesetzt — dann lautet die allgemeine Reaktionsgleichung

$$n\overset{(m+)}{M} + (m-n)M \rightleftarrows m\overset{(n+)}{M},$$

und für das Gleichgewicht haben wir nach dem Massenwirkungsgesetze:

$$\frac{\left[\overset{(m+)}{M}\right]^n}{\left[\overset{(n+)}{M}\right]^m} = \text{konstant},$$

wo hier wie im folgenden die in eckigen Klammern eingeschlossenen Symbole die Konzentration, d. i. die Anzahl Mole pro Liter bedeuten mögen.

Reaktionen, die nach diesem allgemeinen Schema verlaufen, gehören wohl überhaupt zu den denkbar einfachsten chemischen Vorgängen und beanspruchen schon aus diesem Grunde erhöhtes Interesse. Die Reaktion besteht in einer Auflösung des Metalles M, jedoch ohne gleichzeitige Ausfällung eines zweiten Metalles, sondern es wird ein Teil der Ladung den eigenen Ionen unter Bildung minderwertiger Ionen entzogen. Die Reaktion drückt sich, in zwei aufeinanderfolgende Vorgänge zerlegt gedacht, durch die beiden mit obigem Schema äquivalenten Gleichungen aus:

$$n\overset{(m+)}{M} \rightleftarrows n\overset{(n+)}{M} + (m-n)n\oplus,$$

$$(m-n)n\oplus + (m-n)M \rightleftarrows (m-n)\overset{(n+)}{M}.$$

Im übrigen besteht kein prinzipieller Unterschied zwischen einer gewöhnlichen Auflösung unter gleichzeitiger Ausfällung eines zweiten Metalles, wie sie z. B. nach der Gleichung vor sich geht:

$$M_1 + \overset{++}{M_2} \rightleftarrows \overset{++}{M_1} + M_2,$$

und den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen. Denn bringen wir in der allgemeinen Gleichung

$$n\overset{(m+)}{M} + (m - n)\,M \rightleftarrows m\overset{(n+)}{M}$$

das negative Glied auf die rechte Seite, so erhalten wir:

$$n\overset{(m+)}{M} + m\,M \rightleftarrows m\overset{(n+)}{M} + n\,M.$$

Wir können den chemischen Vorgang also auch dahin deuten, daſs die *m*-wertigen Ionen des Metalles M durch das *n*-wertige Metall M (also $M_1 = M_2$) ausgefällt werden.

Ich möchte an dieser Stelle auf ein, wie mir scheint, eigentümliches Verhalten hinweisen, das aus der Gleichung

$$n\overset{(m+)}{M} + (m - n)\,M \rightleftarrows m\overset{(n+)}{M}$$

folgt. Denken wir uns nach Erreichung des Gleichgewichtes zwischen den *m*- und *n*-wertigen Ionen den Bodenkörper M entfernt und die Konzentration der $\overset{(n+)}{M}$-Ionen auf irgend eine Weise verringert — z. B. durch Oxydation oder dergl. — oder auch ganz entfernt, so bleibt die Konzentration der höherwertigen $\overset{(m+)}{M}$-Ionen ungeändert, und es tritt überhaupt keine von selbst verlaufende Reaktion ein, da zur Bildung eines neuen Gleichgewichtes metallisches M nötig ist. — Denken wir uns hingegen die Konzentration der höherwertigen $\overset{(m+)}{M}$-Ionen in der ursprünglichen Lösung unter Störung des Gleichgewichtes verdünnt, so wird obige Reaktion trotz vorheriger Abtrennung des Bodenkörpers von rechts nach links vor sich gehen, da dieser Vorgang mit Abnahme von freier Energie verbunden ist, und das $\overset{(n+)}{M}$-Ion wird daher spontan in Metall, das zum Bodenkörper[1] wird, und das höherwertige $\overset{(m+)}{M}$-Ion zerfallen, bis sich das Gleich-

[1] Vorausgesetzt, daſs die Zersetzung so weit vor sich geht, daſs die Löslichkeitsgrenze des Metalles überschritten wird. Denn ebenso, wie den Metallen eine Dampfspannung zukommt, haben wir ihnen auch eine — allerdings ungeheuer kleine — Wasserlöslichkeit zuzusprechen.

gewicht zwischen M und seinen Ionen von neuem eingestellt hat. Und da in der Gleichung

$$\frac{\left[\overset{(m+)}{M}\right]^n}{\left[\overset{(n+)}{M}\right]^m} = \text{konstant}$$

keiner der Faktoren verschwinden kann, so lange der andere nicht Null wird, so folgt hieraus, dafs die minder-(n)-wertigen Ionen ohne gleichzeitige Anwesenheit der höher-(m)-wertigen überhaupt nicht existenzfähig sind, oder, in die Sprache der analytischen Chemie übersetzt, dafs theoretisch wohl reine Oxydsalzlösungen, nicht aber reine Oxydulsalzlösungen ohne Gegenwart von Oxydsalz darstellbar sind. Die gegenseitigen Mengenverhältnisse der beiden Oxydationsstufen sind bedingt durch den numerischen Wert der Gleichgewichtskonstanten.

Kommt ein Metall in mehr als zwei Oxydationsstufen vor, so ist jedes seiner Salze, mit Ausnahme des höchstwertigen, nur bei gleichzeitiger Gegenwart aller anderwertigen im stabilen Gleichgewichte.

Jeder Oxydationsstufe entspricht eine ganz bestimmte Lösungstension des Metalles, die für das Verhalten der betreffenden Wertigkeit mafsgebend ist. Metalle, die verschiedenwertige Ionen zu entsenden vermögen, nehmen dementsprechend auch wechselnde Stellungen in der Reihe der Elemente ein, für die der Lösungsdruck entscheidend ist, mit der das betreffende Ion in Lösung geht.

Ist C_m die Lösungstension für die m-wertigen Ionen, C_n die für die n-wertigen, ferner $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$ resp. $\left[\overset{(n+)}{M}\right]$ die bezügliche Gleichgewichtskonzentration, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, so gilt für das Gleichgewicht die Beziehung, dafs die Zersetzungsspannung der m-wertigen gleich sein mufs der der n-wertigen Ionen, das heifst es gilt die Gleichung:

$$\frac{RT}{m} \ln \frac{C_m}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} = \frac{RT}{n} \ln \frac{C_n}{\left[\overset{(n+)}{M}\right]}$$

oder

$$\frac{C_m^n}{C_n^m} = \frac{\left[\overset{(m+)}{M}\right]^n}{\left[\overset{(n+)}{M}\right]^m}.$$

Wir sind also imstande, aus dem ermittelten Gleichgewichte und der für eine Wertigkeit bekannten Lösungstension des Metalles die Lösungstension für die andere Wertigkeit zu berechnen.

Als Gleichgewichtsbedingung zwischen Metall und seinen verschiedenen Oxydationsstufen läſst sich auſserdem noch folgende Beziehung ableiten.[1] Wir denken uns das Metall M als Elektrode mit seinen m- und n-wertigen Ionen $\overset{(m+)}{M}$ und $\overset{(n+)}{M}$ von den Konzentrationen $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$ resp. $\left[\overset{(n+)}{M}\right]$ im Gleichgewicht und führen nun folgenden isothermen und reversibeln Kreisprozeſs aus: Wir schicken $mF (1F = 96540$ Coulombs) in der einen Richtung durch den Elektrolyten hindurch und entladen dadurch ein m-wertiges $\overset{(m+)}{M}$-Ion vollkommen zu elektrisch neutralem Metall. Die hierzu nötige Arbeit berechnet sich nach der bekannten NERNST'schen Formel zu:

$$A_1 = RT \ln \frac{C_m}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} \cdot$$

Nun laden wir durch n in entgegengesetzter Richtung hindurchgeschickte F das soeben abgeschiedene Mol M zu einem $\overset{(n+)}{M}$-Ion von der Konzentration $\left[\overset{(n+)}{M}\right]$ auf, wozu es der Arbeit

$$A_2 = RT \ln \frac{\left[\overset{(n+)}{M}\right]}{C_n}$$

bedarf, und führen durch weitere $(m-n)\,F$ das eben gebildete $\overset{(n+)}{M}$-Ion wieder in das $\overset{(m+)}{M}$-Ion von der ursprünglichen Konzentration $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$ über. Diese letzte Arbeit sei A_3. Wir haben so durch

$$(m-n)F + nF = mF$$

die ursprünglich durch mF herbeigeführte Abscheidung eines $\overset{(m+)}{M}$-Ion vollkommen rückgängig gemacht, und es muſs daher die gesamte bei diesem Kreisprozeſs geleistete Arbeit verschwinden; mithin:

$$A_1 + A_2 + A_3 = 0.$$

Da nun, wie wir früher sahen, wegen des Gleichgewichtes die Beziehung besteht:

$$\frac{A_1}{m} + \frac{A_2}{n} = 0,$$

---

[1] Vergl. LUTHER, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 661.

so erhalten wir:

$$A_3 = \frac{n - m}{m} A_1$$

$$= \frac{m - n}{n} A_2 ,$$

oder für A_1 und A_2 seinen Wert eingesetzt und auf beiden Seiten das Vorzeichen vertauscht:

$$(1) \quad \begin{cases} - A_3 = \dfrac{m - n}{m} RT \ln \dfrac{C_m}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} \\ = \dfrac{m - n}{n} RT \ln \dfrac{C_n}{\left[\overset{(n+)}{M}\right]} . \end{cases}$$

worin $-A_3$ die Arbeit bedeutet für die Entladung eines m-wertigen Ions in ein mit ihm im Gleichgewicht befindliches n-wertiges.

Dieselbe Formel gilt natürlich auch für das Gleichgewicht zwischen beliebig vielen Oxydationsstufen bei gegenseitiger Ab- bezw. Aufladung.

Ein ganz analoger Kreisprozefs führt auch zur Berechnung des Entladungspotentials eines Metalliions von der beliebigen Konzentration $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$ gegen ein Metalloion[1] von der beliebigen Konzentration $\left[\overset{(n+)}{M}\right]$. Man erhält für das Entladungspotential A eines Metalli- zu einem Metalloion, wenn beide in beliebigen Konzentrationen zugegen sind, die Beziehung:

$$A = RT \ln \frac{C_m}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} - RT \ln \frac{C_n}{\left[\overset{(n+)}{M}\right]} .$$

Formen wir passend um und bedenken wir, dafs:

$$\frac{C_m^n}{C_n^m} = k ,$$

wo k die Gleichgewichtskonstante zwischen den Ionenarten bei Gegenwart des Metalles als Bodenkörpers bedeutet, so erhalten wir schliefslich für das Entladungspotential:

---

[1] Diese leichtverständliche Bezeichnung soll auch im folgenden an Stelle des langwierigen Ausdruckes „Ionen des Oxydul- bezw. Oxydsalzes" gebraucht werden.

$$A = \frac{m-n}{m} RT \ln C_m + RT \ln \frac{\left[\overset{(n+)}{M}\right]}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} + \frac{RT}{m} \ln k$$
$$= \frac{m-n}{n} RT \ln C_n + RT \ln \frac{\left[\overset{(n+)}{M}\right]}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} + \frac{RT}{n} \ln k. \qquad (2)$$

Setzen wir in obigen Formeln $\left[\overset{(n+)}{M}\right] = \left[\overset{(m+)}{M}\right]$, so sehen wir, dafs das Entladungspotential, mithin die maximale Arbeit, die nötig ist, um ein m-wertiges Ion zu einem n-wertigen von gleicher Konzentration zu reduzieren, ceteris paribus um so kleiner ist, je kleiner k ist, je vollständiger also die Reduktion des Oxydsalzes beim Schütteln mit dem betreffenden Metalle erfolgt.

Für eine galvanische Kombination mit zwei unangreifbaren Elektroden, von denen die eine von einer Lösung Metallo- und Metalliionen des Metalles M_1 von beliebiger, aber bekannter Konzentration $\left[\overset{(m+)}{M_1}\right]$ resp. $\left[\overset{(n+)}{M_1}\right]$ umspült wird, während die andere in eine Lösung verschiedenwertiger Ionen des Metalles M_2 von der Konzentration $\left[\overset{(m'+)}{M_2}\right]$, resp. $\left[\overset{(n'+)}{M_2}\right]$ taucht, berechnet sich nach obigem die elektromotorische Kraft — wenn man von dem Potentialsprunge an der Berührungsfläche der beiden Elektrolyte absieht, den man ja durch Zusatz eines indifferenten Stoffes herabdrücken oder auch nach der bekannten NERNST-PLANCK'schen Gleichung berechnen kann —, zu:

$$E = \left(\frac{A_1}{m-n} - \frac{A_2}{m'-n'}\right)\frac{1}{F}, \qquad (3)$$

wo A_1 bei den entsprechenden Konzentrationen das Entladungspotential eines m-wertigen Ions des Metalles M_1 gegen ein n-wertiges, A_2 das analoge für M_2 bedeutet, $m-n$, resp. $m'-n'$ der Ladungsunterschied der Ionen und F gleich 96 540 Coulombs ist.

Diese Gleichung enthält aufser der jedenfalls für eine der beiden Wertigkeiten bekannten Zersetzungsspannung nur noch die beiden Gleichgewichtskonstanten k_1 und k_2 für das Gleichgewicht zwischen Metall M_1, den $\overset{(m+)}{M_1}$- und den $\overset{(n+)}{M_1}$-Ionen einerseits, und dem Metall M_2, den $\overset{(m'+)}{M_2}$- und den $\overset{(n'+)}{M_2}$-Ionen andererseits, sie erlaubt also durch Messung der elektromotorischen Kraft, falls die eine der

beiden Gleichgewichtskonstanten bekannt ist, die andere zu berechnen. Es giebt nun, wie bereits erwähnt, Fälle, in denen die direkte Ermittelung der Gleichgewichtskonstanten durch analytische Bestimmung der Metallo- und Metalliionen nach dem Schütteln der Oxydlösung mit Metall nur sehr schwierig oder unmöglich wäre, weil die Reduktion so gut wie vollständig verläuft und im Gleichgewichte die Konzentration der Metalliionen ganz ungemein klein ist. Es läfst sich dann für ein derartiges Metall die Gleichgewichtskonstante — und daher auch die unbekannte Lösungstension — nach der zuletzt gegebenen Formel aus der elektromotorischen Kraft einer geeignet gewählten Oxydations- und Reduktionskette berechnen, durch passende Kombination einer beliebigen Lösung seines Oxyd- und Oxydulsalzes mit einem Gemisch von Metallo- und Metalliionen eines Metalles, dessen Gleichgewichtskonstante bekannt ist.

Bezüglich der Reduktion einer Lösung von Metalli- und Metalloionen durch irgend ein beliebiges Reduktionsmittel sind folgende drei Fälle zu unterscheiden:

Die Frage, wann die Reduktion soweit vor sich gehen wird, dafs elektrisch neutrales Metall abgeschieden wird, erledigt sich dahin, dafs dies überhaupt nicht eintreten wird, sofern und solange — erster Fall — mehr Metalliionen vorhanden sind, als den anwesenden Metalloionen im Gleichgewichte entsprächen, da in diesem Falle, wie leicht ersichtlich, zur teilweisen Reduktion weniger Arbeit gebraucht (resp. mehr dabei gewonnen) wird als zur vollkommenen[1]. Sind hingegen — zweiter Fall — Oxyd- und Oxydulsalz im Gleichgewichte vorhanden, so kann andererseits eine teilweise Entladung nicht stattfinden, sondern die Wirkung von Reduktionsmitteln besteht dann aus ganz analogen Gründen stets lediglich in der Ausfällung von Metall. Dafs — dritter Fall — das Oxydulsalz im Überschufs zugegen ist, ist ein Problem, das thermodynamisch nicht weiter zu behandeln ist, da sich dann das Gleichgewicht zwischen Oxyd- und Oxydulsalz stets von selbst einstellt, und wir so wieder den Fall 2 vor uns haben.

Im Falle 1 ist bei genügender Stärke des Reduktionsmittels die Möglichkeit gegeben, dafs die Metalli-Metallolösung, indem die

---

[1] Ausgeschiedenes Metall würde ja von selbst wieder sekundär in Lösung gehen, nach der Gleichung: $(m - n)\, M + n \overset{(m+)}{M} = m \overset{(n+)}{M}$.

Konzentration der höherwertigen Ionen fortgesetzt ab-, die der minderwertigen Ionen zunimmt, die Gleichgewichtslage passiert. Von da ab mufs das Reduktionsmittel Metall, und zwar ausschliefslich Metall, abscheiden (Fall 2). Ein Beispiel hierfür ist die Reduktion von Quecksilberchlorid durch Zinnchlorür. Zuerst findet nur teilweise Entladung statt unter Bildung von Calomel, offenbar bis zum Gleichgewichte zwischen diesem und $HgCl_2$. Weiterhin wird infolge fortschreitender Reduktion Quecksilber ausgefällt.

In dem speziellen Falle, in welchem das Kation an beiden Elektroden identisch ist, und nur die Konzentrationen der m- und n-wertigen Ionen an beiden Elektroden verschieden sind, — $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$, $\left[\overset{(n+)}{M}\right]$ und $\left[\overset{(m+)}{M}\right]'$, $\left[\overset{(n+)}{M}\right]'$ — geht Formel (3) in die einfache Beziehung über:

$$E = \frac{RT}{(m-n)F} \ln \frac{\left[\overset{(m+)}{M}\right] \cdot \left[\overset{(n+)}{M}\right]'}{\left[\overset{(n+)}{M}\right] \cdot \left[\overset{(m+)}{M}\right]'}.$$

Es ist dies dieselbe Gleichung, die K. SCHAUM[1] für diesen besonderen Fall von „Konzentrationsketten“ kürzlich abgeleitet und durch Experimente gut bestätigt gefunden hat.

Im folgenden sollen weiterhin die Bedingungen dargelegt werden für

2. Das Gleichgewicht zwischen verschiedenwertigen Ionen bei Gegenwart eines elektrisch neutralen Anions als Bodenkörpers.

Es sei MA_m das Salz des m-wertigen Kations $\overset{(m+)}{M}$ und $\overset{-}{A}$ das Symbol eines einwertigen Anions; dann liegt offenbar die Möglichkeit eines Zerfalles vor, nach der Gleichung:

$$MA_m \rightleftarrows MA_n + (m-n)A,$$

falls das Metall M in zwei Oxydationsstufen vorkommen kann. In Form einer Ionenreaktion geschrieben, giebt obige Gleichung:

$$\overset{(m+)}{M} + (m-n)\overset{-}{A} \rightleftarrows \overset{(n+)}{M} + (m-n)A.$$

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 5 (1898/99), 316.

Für das Gleichgewicht gilt nach dem Massenwirkungsgesetze die Beziehung:

$$\frac{\left[\overset{(m+)}{M}\right]\left[\overset{-}{A}\right]^{m-n}}{\left[\overset{(n+)}{M}\right]} = \text{konstant},$$

worin die eingeklammerten Gröſsen wieder die betreffenden Konzentrationen bedeuten.

Da die Zahl der positiven Ladungen gleich sein muſs der der negativen, so ist auſserdem:

$$\left[\overset{-}{A}\right] = m\left[\overset{(m+)}{M}\right] + n\left[\overset{(n+)}{M}\right].$$

Da im Gleichgewichte die Arbeit bei einer virtuellen Verschiebung verschwinden muſs und letztere in unserem Falle in einer Entladung eines $\overset{(m+)}{M}$-Ion in ein $\overset{(n+)}{M}$-Ion bei gleichzeitiger Entladung von $(m-n)$ Anionen $\overset{-}{A}$ besteht, so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$(4)\quad 0 = -\frac{m-n}{m} RT \ln C_m + RT \ln \frac{\left[\overset{(n+)}{M}\right]}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} + \frac{RT}{m} \ln k + (m-n) RT \ln \frac{C_A}{\left[\overset{-}{A}\right]},$$

wo C_A die Lösungstension von A, alle übrigen Symbole dasselbe wie vorhin bezeichnen. — Bei einer bestimmten Konzentration der Metalliionen wird der Zerfall so weit vor sich gehen, daſs die Löslichkeitsgrenze des Oxydulsalzes überschritten wird und dieses in fester Form ausfällt. In diesem Falle ist die Konzentration der Metalloionen durch das Löslichkeitsprodukt des ausgefallenen Salzes und durch die Konzentration $\left[\overset{-}{A}\right]$ gegeben, und wir können mithin umgekehrt durch Einsetzen des betreffenden Wertes an Stelle von $\left[\overset{(n+)}{M}\right]$ in obige Formel die Konzentration der Metalliionen $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$ berechnen, bei welcher ein derartiger Zerfall in festes Oxydulsalz eintritt.

Rechnerisch ist ein derartiger Punkt also stets auffindbar, experimentell wird er sich nur dann verifizieren lassen, wenn er oberhalb der Konzentration der gesättigten Lösung des Oxydsalzes liegt. In diesem Falle ist dessen gesättigte Lösung und daher festes Oxydsalz überhaupt nicht darstellbar. Es ist dann die nach der gegebenen Formel (4) berechnete Konzentration $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$ die Maximalkonzentration, bei welcher die Metalliionen in Verbindung mit

dem betreffenden Anion überhaupt vorkommen können. Jede weitere Konzentrierung vermehrt nicht den Gehalt an Oxydsalz, sondern blofs die Menge des ausgeschiedenen Oxydulsalzes und des entladenen Anions. Auch bei Verdünnung ändert sich die Konzentration der Oxydverbindung nicht, so lange das Oxydulsalz als Bodenkörper vorhanden ist, indem dann die Reaktion

$$\overset{(m+)}{M} + (m-n)\overset{-}{A} \rightleftarrows \overset{(n+)}{M} + (m-n)A$$

im Sinne der Abnahme der freien Energie von rechts nach links verläuft, und — chemisch gesprochen — Metalloid und Oxydulsalz zu Oxydsalz zusammentritt. Es zeigt mithin eine derartige Lösung alle Kriterien einer an Oxydsalz gesättigten Lösung mit der Ionenlöslichkeit $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$, nur mit dem Unterschiede, dafs der mit dieser gesättigten Lösung im Gleichgewichte befindliche Bodenkörper nicht das Oxydsalz MA_m, sondern dessen Zerfallprodukte MA_n und A ist.

Für diesen interessanten Punkt erhält Gleichung (4) noch eine besonders einfache Gestalt, zu der man jedoch auch unabhängig davon auf folgendem Wege gelangen kann.

Wir denken uns aus der besprochenen Gleichgewichtslösung ein Mol MA_m durch Elektrolyse in seine Bestandteile M und mA zerlegt, wobei es der Arbeit

$$A_1 = RT \ln \frac{C_m}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} + m\,RT \ln \frac{C_A}{\left[\overset{-}{A}\right]}$$

bedarf; nun vereinigen wir die ausgeschiedenen M und nA zur festen Oxydulverbindung MA_n, wobei wir die Arbeit E leisten müssen, wo E die freie Bildungsenergie[1] des Oxydulsalzes ist, und lassen nun MA_n mit den noch restlichen $(m-n)A$ zum Oxydsalz der ursprünglichen Konzentration zusammentreten, was ohne Arbeit vor sich geht, da die Vereinigung im Gleichgewichte verläuft. Da die Summe der bei diesem isothermen und reversibeln Kreisprozesse geleisteten Arbeit gleich Null sein mufs, so haben wir $A_1 + E = 0$ oder

$$RT \ln \frac{C_m}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} + m\,RT \ln \frac{C_A}{\left[\overset{-}{A}\right]} = -E. \qquad (5)$$

Es mufs demgemäfs bei der Maximalkonzentration des Oxydsalzes (Maximal-Ionenlöslichkeit $\left[\overset{(m+)}{M}\right]$) seine Zersetzungsspan-

[1] Vergl. Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl. S. 637.

nung[1] gleich sein der auf ein g-Molekül bezogenen negativen freien Bildungsenergie des festen Oxydulsalzes.

Die Bestimmung dieses Gleichgewichtes gestattet uns daher eine einfache Berechnung der für so viele Fälle wichtigen Gröfse der freien Bildungsenergie der festen Oxydulverbindung.

In Gleichung (5) ist die Lösungstension des Metalles bezüglich des Metalloions (C_n) gar nicht enthalten; kennen wir sie überdies, so ist aus dem so gefundenen E die wegen seiner Schwerlöslichkeit oft nicht mefsbare Löslichkeit des Oxydulsalzes in bekannter Weise[2] bestimmbar.

Die obigen Formeln vereinfachen sich in speziellen Fällen wesentlich dadurch, dafs man mit ganz geringer Vernachlässigung meist $\left[\overset{-}{A}\right] = m\left[\overset{(m+)}{M}\right]$ setzen kann.

Was schliefslich ganz allgemein die Reaktionsfähigkeit eines Metalles betrifft, das in mehreren Wertigkeiten auftreten kann, so ist zu beachten, dafs das ganze System einem Zustande zustrebt, in dem alle Molekülgattungen untereinander im Gleichgewichte sich befinden, in welchem also auch Gleichgewicht herrscht zwischen den verschiedenwertigen Ionen desselben Metalles. Ein derartiges Metall reagiert also stets mit allen seinen Lösungstensionen. Hiermit erledigt sich auch der interessante Fall der Auflösung eines solchen Metalles in Säuren; es kommen theoretisch alle seine Lösungstensionen zur Bethätigung.

Die Potentialdifferenz zwischen einem verschiedenwertigen Metalle und seiner Ionenlösung, auch wenn letztere in analytisch nachweisbarer Form ausschliefslich die niedrigere Oxydationsstufe enthält, läfst sich natürlich stets auch aus der Lösungstension C_m für die höhere Oxydationsstufe auf Grund der Nernst'schen Formel

$$E = \frac{RT}{m} \ln \frac{C_m}{c}$$

berechnen, sofern man nur für c die oft allerdings ungeheuer kleine, aber stets wohl definierte Konzentration der höherwertigen Ionen einsetzt, die aus dem Gleichgewichte zwischen den betreffenden verschiedenwertigen Ionen folgt. Die Bedingung der Gegenwart des Bodenkörpers ist durch die Elektrodenplatte von selbst erfüllt.

[1] Die Zersetzungsspannung ist hier auf ein g-Molekül, nicht auf ein g-Äquivalent bezogen.

[2] Bodländer, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 55.

B. Spezieller Teil.

I. Kapitel.

Das Gleichgewicht zwischen Merkuro- und Merkurisalzen.

1. Versuchsanordnung und Resultate.

Unter allen Metallen, die in mehr als in einer Oxydationsstufe auftreten können, eignet sich Quecksilber für die Untersuchung dieses Gleichgewichtes am besten, erstens wegen der physikalischen Beschaffenheit des flüssigen Metalles, welche eine rasche und sichere Einstellung des Gleichgewichtes ermöglicht, zweitens weil, wie die Versuche zeigen, die Reduktion des Merkurisalzes durch Quecksilber wohl weitgehend, aber nicht so vollkommen vor sich geht, als daſs eine genaue analytische Bestimmung des übrig bleibenden Salzes nicht durchführbar wäre, und schlieſslich ist es auch die Beständigkeit der Merkuroverbindungen gegen Luftsauerstoff, die die Bestimmung wesentlich erleichtert.

Was die letztere Eigenschaft anbelangt, so wird die Neigung von Oxydulsalzen, sich an der Luft zu oxydieren, um so gröſser sein, je mehr Arbeit bei dem Oxydationsprozesse frei wird, je gröſser also der Ausdruck

$$A = RT \ln \frac{C_m}{C_n} + RT \ln \frac{\left[\overset{(n+)}{M}\right]}{\left[\overset{(m+)}{M}\right]} + \frac{m-n}{2} RT \ln \frac{C_0}{\left[\overset{--}{O}\right]}$$

ist, wo C_0 die Lösungstension des Atmosphärensauerstoffes und $\left[\overset{--}{O}\right]$ die Konzentration der Sauerstoffionen in der Lösung ist. Unter vergleichbaren Umständen, also unter Annahme desselben Verhältnisses zwischen Metallo- und Metalliionen und desselben Wertes für $\left[\overset{--}{O}\right]$ (etwa bei gleichem Säuretiter) wird die Oxydulverbindung um so unbeständiger gegen Luft sein, je gröſser $\frac{C_m}{C_n}$ ist, je edler also das Metalloion gegenüber dem Metalliion ist. Da nun im Gegenteil bei Quecksilber, wie wir sehen werden, das Merkuriion das edlere der beiden Ionenarten ist, so ist der relativ geringe oxydierende Einfluſs der Luft gegen Merkurosalze erklärlich.

Das Gleichgewicht zwischen Quecksilber und seinen Oxydations-

stufen war bereits Gegenstand einer Untersuchung seitens OGG's,[1] der die hier obwaltenden Verhältnisse klarlegte.

Die Reduktion der $\overset{++}{\mathrm{Hg}}$-Ionen durch metallisches Hg kann erfolgen entweder nach der Gleichung

$$\overset{++}{\mathrm{Hg}} + \mathrm{Hg} = 2\overset{+}{\mathrm{Hg}}$$

oder nach

$$\overset{++}{\mathrm{Hg}} + \mathrm{Hg} = \overset{+}{\mathrm{Hg}} - \overset{+}{\mathrm{Hg}},$$

je nachdem die Merkuroionen ein- oder zweiwertig sind. Im ersten Falle verlangt das Massenwirkungsgesetz die Konstanz des Ausdruckes

$$\frac{[\overset{++}{\mathrm{Hg}}]}{[\overset{+}{\mathrm{Hg}}]^2},$$

im zweiten Falle muſs

$$\frac{[\overset{++}{\mathrm{Hg}}]}{[\overset{+}{\mathrm{Hg}} - \overset{+}{\mathrm{Hg}}]} = \text{konstant sein.}$$

So bietet uns die Bestimmung des Gleichgewichtes ein Hilfsmittel zur Entscheidung der Frage bezüglich der Wertigkeit der betreffenden Ionen.

Streng genommen ist diese Frage allerdings mehr eine quantitative als qualitative, indem ja die Existenz der Ionenart $\overset{+}{\mathrm{Hg}} - \overset{+}{\mathrm{Hg}}$ stets auch die der Ionengattung $\overset{+}{\mathrm{Hg}}$ mitbedingt, und umgekehrt, nach der Dissoziationsgleichung

$$\overset{+}{\mathrm{Hg}} - \overset{+}{\mathrm{Hg}} \rightleftarrows 2\overset{+}{\mathrm{Hg}}.$$

Zur Bestimmung des Gleichgewichtes verwendete ich gleich OGG Merkurinitrat, da fast alle anderen Quecksilbersalze nicht dazu geeignet sind. Wohl hat das Nitrat den Übelstand, daſs das Gleichgewicht nur in salpetersaurer Lösung untersucht werden kann, da sich sonst das gebildete Merkuronitrat hydrolysiert und basisches Salz ausfällt. Ich überzeugte mich jedoch, daſs verdünnte HNO_3 —

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 285.

ich gebrauchte bei allen Versuchen etwa 0.3 normale — in der Kälte eine merklich lösende Wirkung auf Quecksilber nicht ausübt; andererseits ist der oxydierende Einfluſs auf das entstehende Merkuronitrat jedenfalls verschwindend, zumal HNO_3, in dieser Verdünnung fast vollkommen in seine Ionen gespalten, dann kaum mehr Oxydationsmittel ist.[1]

Die Versuchsanordnung war folgende: $Hg(NO_3)_2$, in ca. 0.3 normaler HNO_3 gelöst, wurde in Apothekerflaschen durch 3 Stunden im Thermostaten bei 25° C. mit Hg geschüttelt. Das Quecksilber war vorher durch $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 und dann durch HNO_3 gut gereinigt worden. Um während des Versuches eine CO_2-Atmosphäre in der Schüttelflasche zu erhalten, wurde dieselbe durch einen Kautschukstöpsel verschlossen, durch dessen Bohrung ein in nebenstehender Zeichnung (Fig. 1) ersichtlicher Glasverschluſs hindurchging.

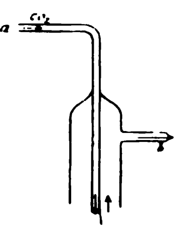


Fig. 1.

Nach Einfüllen der Lösung und des Quecksilbers wurde ein rascher CO_2-Strom zur Verdrängung der Luft oberhalb des Flüssigkeitsniveaus hindurchgeleitet und dann, ohne den Gasstrom zu unterbrechen, die beiden Öffnungen *a* und *b* sofort luftdicht verschlossen. Die $Hg(NO_3)_2$-Lösung war vor dem Versuche ausgekocht und so von den Spuren gelösten Sauerstoffes befreit worden. — Nach mehrstündigem Schütteln wurde ein aliquoter Teil der Lösung herauspipettiert und darin das Merkurosalz durch KCl als HgCl gefällt und als solches gewogen. Das Filtrat, das nur noch Merkurinitrat enthält, wurde durch H_3PO_3 (bereitet durch Oxydation von Phosphor an feuchter Luft) reduziert und dann durch abermalige Fällung mit Chlorid als HgCl bestimmt. Diese Methode zur Bestimmung von wenig Merkuri- neben viel Merkurosalz hat den Vorzug, daſs kleine Analysenfehler die Resultate weniger beeinflussen. Parallel ausgeführte indirekte Analysen — Bestimmung des Gesamtquecksilbers vor und nach der Reaktion — führten fast zu genau gleichen Zahlen. Die erhaltenen Werte giebt folgende Tabelle wieder. Die eingeklammerten Ausdrücke bedeuten, wie auch stets im folgenden, die Anzahl g-Moleküle, resp. g-Ionen im Liter.

[1] Vergl. NERNST, Theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 502.

$[HgNO_3]$	$[Hg(NO_3)_2]$	$k = \frac{[HgNO_3]}{[Hg(NO_3)_2]}$	$k' = \frac{[HgNO_3]^2}{[Hg(NO_3)_2]}$
0.05163	0.000216	239.03	12.3
0.10042	0.000419	239.7	24.2
0.11059	0.000461	239.9	26.5

Zu diesen Zahlen ist folgendes zu bemerken. An Stelle der $\overset{++}{Hg}$- resp. $\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg}$-Ionen wurde einfach die Gesamtkonzentration des $Hg(NO_3)_2$- resp. $HgNO_3$-Salzes gesetzt. Denn $Hg(NO_3)_2$ und $(Hg-Hg)(NO_3)_2$ sind analog konstituiert und daher bei gleicher Konzentration zu gleichem Grade dissoziiert, und demgemäfs in gemeinschaftlicher Lösung in gleichem Dissoziationszustande. Es kann daher für das Verhältnis der Merkuri- zu Merkuroionen das Verhältnis der Gesamtsalze treten.

Wir sehen aus der Tabelle eine sehr gute Konstanz des Verhältnisses $\frac{[HgNO_3]}{[Hg(NO_3)_2]}$ und daher auch von $\frac{[\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg}]}{[\overset{++}{Hg}]}$, während bei den Werten der letzten Kolumne von einer Konstanz keine Rede ist. Die Konstante ergiebt sich für 25° im Mittel zu 239.5, in ziemlicher Übereinstimmung mit Ogg, der im Mittel (mit Ausschlufs einer wohl sicher zu niedrigen Zahl) 229 fand; die Versuchstemperatur ist von Ogg nicht angegeben. Wir finden so neuerdings durch diese Versuche die Zweiwertigkeit der Merkuroionen bestätigt. — Dafs bei weitgehender Verdünnung die zweiwertigen Ionen in einwertige zu dissoziieren beginnen, ist an und für sich wahrscheinlich und hat auch Ogg[1] plausibel gemacht, indem er bei Konzentrationsketten zwischen ganz verdünnten Merkurolösungen höhere elektromotorische Kräfte fand, als der ausschliefslichen Zweiwertigkeit entspräche.

2. Über das weitere Verhalten einzelner Merkuri- und Merkurosalze.

Was die Stellung des Quecksilbers in der Spannungsreihe der Elemente anbelangt, so steht das Merkuroion nach den Untersuchungen von Wilsmore[2] mit einer Zersetzungsspannung von —0.75 Volt unmittelbar vor Silber. Da sich mit einer normalen $\overset{+}{Hg}—\overset{+}{Hg}$-

[1] l. c.

[2] Nernst, Theoret. Chemie, 3. Aufl. S. 675.

Lösung eine ungefähr 0.008 normale $\overset{++}{Hg}$-Lösung im Gleichgewichte befindet, also bei diesen Konzentrationen die Zersetzungsspannung beider Ionenarten dieselbe ist (was ja eben Bedingung für Gleichgewicht ist), so ist die Zersetzungsspannung einer normalen $\overset{++}{Hg}$-Lösung um $\frac{RT}{2}$ ln 0.008 = — 0.06 Volt höher, also etwa gleich — 0.81 Volt. Das Merkuriion ist also edler als das Merkuroion und rückt um einige Hundertel Volt über Silber hinaus.

Da alle drei Quecksilberhaloide in beiden Oxydationsstufen in fester Form darstellbar sind, so müssen wir nach dem früher Gesagten schliefsen, dafs die Konzentration, in der die Merkuriionen mit dem betreffenden festen Merkurohaloid und dem ausgeschiedenen Halogen im Gleichgewichte sind, unterhalb der Ionenkonzentration der gesättigten Merkurihaloidlösung liegt. Nach Formel (5) lautet die Gleichgewichtsbedingung:

$$RT \ln \frac{C_{\overset{++}{Hg}}}{\left[\overset{++}{Hg}\right]} + 2RT \ln \frac{C_{J \text{ resp. Br resp. Cl}}}{\left[\overset{-}{J}\right] \text{ resp. } \left[\overset{-}{Br}\right] \text{ resp. } \left[\overset{-}{Cl}\right]} = -E,$$

wo $C_{\overset{++}{Hg}}$ die Lösungstension des Merkuriquecksilbers, $\left[\overset{++}{Hg}\right]$ die Gleichgewichtskonzentration seiner Ionen, C mit den betreffenden Indices die Lösungstension der bezüglichen Halogene, $\left[\overset{-}{J}\right]$, $\left[\overset{-}{Br}\right]$, $\left[\overset{-}{Cl}\right]$ deren Konzentration (dieselbe ist sehr angenähert gleich der doppelten $\overset{++}{Hg}$-Konzentration) und E die freie Bildungsenergie des betreffenden Merkurohaloids bedeutet. Letztere können wir bei Hg_2J_2 nach der THOMSON'schen Regel in erster Annäherung gleich der Bildungswärme setzen, da es sich hier um die Bildung eines festen Körpers aus festen Bestandteilen handelt, also nach dem KOPP'schen Gesetze Gleichheit zwischen Bildungsenergie und Bildungswärme mindestens von vornherein nicht ausgeschlossen erscheint.[1] Die freie Bildungsenergie von Hg_2Cl_2 und Hg_2Br_2 berechnen wir nach dem Vorgange von BODLÄNDER[2] aus deren Ionenlöslichkeiten, welche bei Hg_2Cl_2 aus den Versuchen von BEHREND[3] ermittelt werden kann, bei Hg_2Br_2 jedenfalls von der Gesamtlöslichkeit nicht wesentlich verschieden ist.[4]

[1] Vergl. NERNST, Theoret. Chemie, 3. Aufl. S. 632.
[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 55.
[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 11 (1893), 466.
[4] Bei der Berechnung ist zu beachten, dafs das Merkuroion zweiwertig ist.

Die Bildungswärme von $^1/_2 Hg_2J_2$ ist 14.1 Cal. = — 0.61 Volt. Setzen wir diesen Wert in obige Formel für E ein, und substituieren wir für $C_{\overset{++}{Hg}}$ und C_J die betreffenden Lösungstensionen, so erhalten wir

$$\left[\overset{++}{Hg}\right] = 10^{-7}.$$

Bei dieser Ionenkonzentration mufs eine HgJ_2-Lösung von selbst in Hg_2J_2 und Jod zerfallen. Dieses Resultat scheint den Thatsachen nicht zu entsprechen; denn die Löslichkeit von HgJ_2 ist wohl gering (etwa 0.04 normal), aber jedenfalls viel höher als die erhaltene Gleichgewichtskonzentration, die gleichzeitig die Maximal-Ionenkonzentration vorstellt. Aus der Thatsache also, dafs im Bereiche der darstellbaren HgJ_2-Lösungen ein freiwilliger Übergang in die Oxydulform unter Jodausscheidung nicht erfolgt, müssen wir schliefsen, dafs trotz hoher Gesamtkonzentration die Ionenkonzentration 10^{-7} auch in der gesättigten HgJ_2-Lösung noch nicht erreicht ist, dafs also dieses Salz in seinen Lösungen sehr schwach, d. h. anomal dissoziiert ist. In der That berechnet sich nach Bodländer die Ionenkonzentration der gesättigten Lösung zu $2.5 \cdot 10^{-10}$. Auf dieser ungewöhnlich geringen elektrolytischen Dissoziation beruht also, wie wir sehen, die Darstellungsmöglichkeit und Existenz festen Quecksilberjodides.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei Quecksilberbromid. Man findet durch eine analoge Rechnung, dafs, sobald die $\overset{++}{Hg}$-Konzentration in einer Quecksilberbromidlösung den Wert von $2.7 \cdot 10^{-3}$ erreicht, ein Zerfall in Hg_2Br_2 und Brom eintreten müfste. Die Löslichkeit des $HgBr_2$-Salzes ist höher (etwa 0.01 normal); wir können daher bei der Stabilität gesättigter Quecksilberbromidlösung und bei der Leichtigkeit, mit welcher sich das Bromür durch Brom zu Bromid oxydieren läfst, schliefsen, dafs auch $HgBr_2$ in Lösung anomal dissoziiert ist, was ja auch auf anderem Wege nachgewiesen werden konnte.

Bei $HgCl_2$ führen dieselben Betrachtungen nicht mehr unbedingt zur Annahme anomaler Dissoziation, denn man findet, dafs der Zerfall von Sublimatlösung in Calomel und Chlor bei einer Ionenkonzentration von 1.6 stattfindet, eine Konzentration, die bereits oberhalb des Gehaltes einer gesättigten $HgCl_2$-Lösung (ca. 0.27 normal) liegt.

Die Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen den beiden

Oxydationsstufen des Quecksilbers in Gegenwart des Metalles als Bodenkörpers giebt uns zugleich Aufschlufs zur Beantwortung der Frage, welche von den Oxydulverbindungen unbeständig sind, d. h. welche bei einem Versuche, sie zu erhalten, unmittelbar in das betreffende Oxydsalz unter Abscheidung von Quecksilber übergehen. Wenn nämlich die aktive Masse der $\overset{++}{Hg}$-Ionen, sei es durch Schwerlöslichkeit, sei es infolge Komplexbildung, stark herabgedrückt wird, so wird der Zerfall des Oxydulsalzes nach der Gleichung

$$\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg} = \overset{++}{Hg} + Hg$$

sehr weitgehend erfolgen, da ja für das Gleichgewicht, unabhängig von der Natur des Anions, die Bedingung gilt:

$$\frac{[\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg}]}{[\overset{++}{Hg}]} = \text{konst.}$$

Dies ist der Grund, warum man beim Hinzufügen von Cyankalium zu einer Merkurolösung nicht $Hg_2(CN)_2$, sondern $Hg(CN)_2$ und Hg erhält. RAOULT[1] beobachtete in einer 0.18 normalen $Hg(CN)_2$-Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.265°, woraus sich die Molekulardepression zu 1.47 (statt 1.84) berechnet. Es findet also selbst in verdünnten Lösungen eine Assoziation von $Hg(CN)_2$-Molekülen statt, die Konzentration der $\overset{++}{Hg}$-Ionen ist demnach jedenfalls ungeheuer klein, und daher mufs zur Erreichung des Gleichgewichtes zwischen Merkuri- und Merkuroionen der Zerfall der letzteren so gut wie vollständig vor sich gehen. Quecksilbercyanür kann daher in analytisch nachweisbarer Menge nicht existieren.

Fällt man ein Merkurosalz mit H_2S, so erhält man nicht, wie man erwarten sollte, Hg_2S, sondern festes HgS und Hg, indem sich Hg_2S nach der Gleichung

$$Hg_2S\ (\text{fest}) = HgS\ (\text{fest}) + Hg$$

zersetzt. An der Hand der Phasenregel erkennt man sofort, dafs dieses „kondensierte“ System[2] nur bei einer einzigen Temperatur

[1] Compt. rend. 87, 167.

[2] VAN'T HOFF, Etudes de dyn. chim. S. 139. — NERNST, Theoret. Chemie, 3. Aufl., S. 583.

(Umwandlungstemperatur) existenzfähig ist; bei jeder anderen Temperatur geht die Reaktion vollständig entweder von links nach rechts oder von rechts nach links vor sich. Betrachten wir andererseits die mit den festen Körpern in Berührung befindliche gesättigte Lösung, so ergiebt sich folgendes: Denken wir uns im ersten Moment thatsächlich durch H_2S das schwerlösliche Hg_2S gefällt, so wird dessen gesättigte Lösung von selbst soweit in HgS und Hg zerfallen, dafs $\frac{[\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg}]}{[\overset{++}{Hg}]}$ = konst. = ca. 120 (bei 25 °C) wird. Nehmen wir nun an, diese Zersetzung findet so statt, dafs im Gleichgewichte neben HgS und Hg auch Hg_2S als fester Bodenkörper vorhanden ist, so wäre

$$\frac{[\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg}]}{[\overset{++}{Hg}]} = \frac{[\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg}]\cdot[\overset{--}{S}]}{[\overset{++}{Hg}]\cdot[\overset{--}{S}]} = \frac{\text{Löslichkeitsprodukt von } Hg_2S}{\text{Löslichkeitsprodukt von } HgS} =$$

$$= \frac{[\text{Löslichkeit von } Hg_2S]^2}{[\text{Löslichkeit von } HgS]^2} = 120.$$

Wäre also das Sulfid gerade $\sqrt{120} = 11$ mal so schwer löslich als das Sulfür, so würde H_2S bei 25° aus einer Merkurosalzlösung sowohl Hg_2S als HgS + Hg fällen, und beide Sulfide wären miteinander (in fester Form oder in gesättigter Lösung) im Gleichgewichte. Da dies nun nicht eintritt, sondern alles Quecksilber als HgS + Hg, nicht als Hg_2S ausfällt, so mufs die Löslichkeit des Quecksilbersulfids notwendig noch kleiner sein, als der elfte Teil der Löslichkeit des Quecksilbersulfürs, vorausgesetzt, dafs keine Komplikation infolge Komplexbildung eintritt. Würden wir die Bildungswärme des (mithin nicht stabilen) Hg_2S kennen, so könnten wir daraus seine Löslichkeit wenigstens ungefähr berechnen und mithin obige Schlufsfolgerung prüfen, da die Löslichkeit von HgS ungefähr bekannt ist. Jedenfalls steht die gröfsere Löslichkeit des Merkurosulfids gegenüber dem Merkurisulfid im Einklange mit der Regel, dafs verschiedene Salze derselben Säure um so löslicher sind, je gröfser die Tendenz des Metalles ist, aus dem elektrisch neutralen in den Ionenzustand überzugehen, eine Regel, für die sich auch theoretische Gründe anführen lassen;[1] denn diese Tendenz ist

[1] Bodländer; l. c.

beim Merkuroion in der That gröfser als bei dem (edleren) Merkuriion.

An der Hand des Gleichgewichtes erklärt sich auch der eigenthümliche Zerfall von Calomel in Quecksilber und Quecksilberchlorid beim Kochen mit Lösungen von HCl, KCl und überhaupt der meisten Chloride. Durch den Zusatz von $\bar{Cl}$-Ionen wird die ohnehin äufserst geringfügige Dissoziation von $HgCl_2$ noch stark herabgedrückt, so dafs, obwohl die Konzentration der Merkuroionen wegen der Schwerlöslichkeit von Hg_2Cl_2 ebenfalls ungemein klein ist, dennoch sich beträchtliche Mengen von Quecksilberchlorid salz zur Erreichung des Gleichgewichtes zwischen Merkuri- und Merkuroionen bilden müssen. Wir erkennen durch diese Reaktion gleichzeitig den Unterschied in den Dissoziationsverhältnissen zwischen Merkurinitrat und -chlorid; das Gleichgewichtsverhältnis zwischen Oxyd- und Oxydulsalz ist in beiden Fällen ein vollkommen verschiedenes. — Ganz analog verhalten sich auch das Bromür und Jodür.

Ich möchte an dieser Stelle noch auf eine, wie mir scheint, bemerkenswerte Analogie zwischen Cadmium- und Merkurisalzen hinweisen. Während bei beiden Metallen die Haloidsalze ganz ungewöhnliche Dissoziationsverhältnisse zeigen, sind es in beiden Fällen allein die Nitrate, die ein normales Verhalten aufweisen. Für $Cd(NO_3)_2$ folgt dies aus den Leitfähigkeiten und der Gefrierpunktserniedrigung,[1] für $Hg(NO_3)_2$ aus meinen Gleichgewichtsversuchen. Hier wie dort ist es das $\bar{NO_3}$-Ion, das sich einer weitgehenden Assoziation, wie sie dem $\overset{++}{Hg}$- und $\overset{++}{Cd}$-Ion im allgemeinen eigen ist, entgegengesetzt, ganz im Sinne der Anschauungen von ABEGG und BODLÄNDER,[2] nach denen der Rest NO_3 wegen seiner grofsen Ionisierungstendenz Metallen Ladungen aufzwingt, auch wenn sie sonst zu deren Aufnahme wenig geneigt sind.

II. Kapitel.

Das Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cuprisalzen.

1. Allgemeine Gesichtspunkte.

Von den Metallen, die in mehreren Oxydationsstufen vorkommen können, beansprucht Kupfer wegen des eigentümlichen Verhaltens vieler seiner Cuprosalze besonderes Interesse, dann aber auch in-

[1] WERSHOVEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **5** (1890), 481.
[2] *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453.

folge der Verwendung von Cuprisulfat als Elektrolyt im Kupfervoltameter. Die scheinbaren Abweichungen vom FARADAY'schen Gesetze, welche bei der Elektrolyse von sauren Kupfersulfatlösungen auftreten, wurden zuerst von GRAY[1] einer Auflösung von Kupfer zugeschrieben, nachdem schon GORE[2] beobachtet hatte, dafs Kupfer sich in Kupfersalzen zu lösen vermag, wenigstens bei Luftzutritt. VANNI[3] fand die Vermutung GRAY's bestätigt, er beobachtete mit abnehmendem Schwefelsäuregehalt eine Abnahme der Löslichkeit, die schliefslich auf Null sinkt, während bei noch schwächer sauren oder ganz neutralen Kupfervitriollösungen eingesenkte Kupferplatten geradezu eine Gewichtszunahme zeigten. Er führte dann mehrere Elektrolysen bei dem — ersichtlicherweise — nur durch zufällige Kompensation entstehenden Punkte aus, bei dem weder freiwilliger Gewichtsgewinn noch -verlust zu konstatieren war und bestimmte so das elektrochemische Äquivalent des Kupfers. Für praktische Strommessungen, die keine allzugrofse Genauigkeit verlangen, mag die von VANNI gegebene Vorschrift immerhin von Wert sein, vom theoretischen Standpunkte wohl kaum. — Der erste, der sich eingehend mit den Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen beschäftigte, war FOERSTER,[4] der in zwei ausführlichen Arbeiten den Nachweis erbrachte, dafs die Unregelmäfsigkeiten des Kupfervoltameters auf der Bildung einer niedrigeren Oxydationsstufe des Kupfers beruhen, und so die Angabe, die sich häufig in der chemischen Litteratur findet, dafs es keine Cuprosalze sauerstoffhaltiger Säuren gebe, widerlegte. Gleichzeitig werden auch einige Wege angegeben zur Beseitigung oder wenigstens zur Einschränkung dieser Unregelmäfsigkeiten, und werden sonach die Bedingungen gezeigt, unter welchen das Kupfervoltameter — allerdings nur unter gewissen Voraussetzungen — als recht exaktes Mefsinstrument dienen kann.

In neuester Zeit erschien schliefslich eine Arbeit von TH. W. RICHARDS, EDW. COLLINS und G. W. HEIMROD,[5] in der sich die Verfasser die Aufgabe stellten, das Atomgewicht des Kupfers auf elektrochemischem Wege zu bestimmen, nachdem sie bereits dessen rein chemische Atomgewichtsbestimmung mit der den Verfassern

---

[1] *Phil. Mag.* 22 (1886), 389 u. 25 (1888), 179.

[2] *Nature* 25 (1882).

[3] *Wied. Ann.* 44 (1891), 214.

[4] FOERSTER u. SEIDEL, *Z. anorg. Chem.* 14 (1897), 106. FOERSTER, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 3 (1896/97), 479. 493.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* 32 (1900), 321.

eigenen Präzision durchgeführt hatten.[1] Auf die sehr wertvollen Ergebnisse dieser Untersuchung werde ich noch im folgenden zurückkommen.

Ähnlich wie bei Quecksilber das Gleichgewicht zwischen Merkuri- und Merkuroverbindungen ermittelt wurde und daraus mancherlei Schlüsse gezogen werden konnten, die für die Existenz und die Eigenschaften seiner Salze von Wichtigkeit sind, so soll im folgenden das Gleichgewicht zwischen Cupri- und Cuprosalzen untersucht und weiterhin die Erscheinungen bei der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet werden.

Wenn man eine Lösung, in der $\overset{++}{\mathrm{Cu}}$-Ionen vorhanden sind, mit metallischem Kupfer in Berührung bringt, so geht unter Auflösung des Kupfers die Reaktion vor sich:

$$\overset{++}{\mathrm{Cu}} + \mathrm{Cu} = 2\overset{+}{\mathrm{Cu}}$$

oder

$$\overset{++}{\mathrm{Cu}} + \mathrm{Cu} = \overset{+}{\mathrm{Cu}} - \overset{+}{\mathrm{Cu}},$$

je nachdem die entstehenden Cuproionen ein- oder zweiwertig sind.

Das Massenwirkungsgesetz, auf diese beiden Gleichungen angewendet, ergiebt

$$\frac{[\overset{++}{\mathrm{Cu}}]}{[\overset{+}{\mathrm{Cu}}]^2} = \text{konstant}$$

bei Einwertigkeit, und

$$\frac{[\overset{++}{\mathrm{Cu}}]}{[\overset{+}{\mathrm{Cu}} - \overset{+}{\mathrm{Cu}}]} = \text{konstant}$$

bei Zweiwertigkeit der Cuproionen. — Das Gleichgewicht mufs unabhängig vom Anion sein. Wo dies scheinbar nicht der Fall ist, tritt das Anion mit dem betreffenden Kation zu einer komplexen Verbindung zusammen, so dafs Gleichgewicht erst bei einem weit höheren Gehalt an Gesamtsalz eintreten kann.

Von den Kupfersalzen, die sich zur Bestimmung dieses Gleich-

[1] Th. W. Richards, *Proc. Am. Acad.* **26** (1891), 240. — *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 150. 187.

gewichtes eignen, ist $CuCl_2$ vorerst auszuschliefsen; denn eine salzsaure Lösung desselben entfärbt sich, mit Kupfer geschüttelt, so vollkommen, dafs die Ermittelung der $\overset{++}{Cu}$-Ionenkonzentration im Gleichgewichte praktisch unmöglich wird. Da bei anderen Kupfersalzen die Reaktion noch in blauer Lösung zum Stillstande kommt, so ist das Verhalten von Kupferchlorid ein Zeichen, dafs hier eine sehr weitgehende Komplexbildung vorliegt, worauf ja, wie wir später sehen werden, auch sonst alle Eigenschaften des Kupferchlorürs schliefsen lassen. — $Cu(NO_3)_2$ eignet sich ebenfalls nicht zur Untersuchung für unseren Zweck, da bei der leichten Oxydierbarkeit sämtlicher Cuprosalze die freie Salpetersäure, die notwendig zugesetzt werden mufs, um die sonst leicht eintretende Hydrolyse von Cupronitrat zu verhindern, oxydierend wirken könnte. — Von den organischen Kupfersalzen sind die meisten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht anwendbar; Ameisensäure deshalb nicht, da sie Reduktionsmittel ist und daher Störungen herbeiführen dürfte. — Von allen Kupfersalzen ist daher $CuSO_4$ zur Untersuchung des Gleichgewichtes am meisten geeignet und beansprucht ja auch wegen seiner ausschliefslichen Verwendung im Kupfervoltameter das gröfste Interesse. Die Untersuchung wurde also an $CuSO_4$ ausgeführt.

Schütteln wir eine $CuSO_4$-Lösung mit Kupfer, so kann entweder das entstehende Cuprosulfat normal dissoziiert sein, so dafs Kupfer gröfstenteils in Gestalt von Cuproionen in Lösung geht, oder aber es können die letzteren mit den $\overset{--}{SO_4}$-Ionen eine komplexe Verbindung bilden, so dafs trotz reichlichen Gesamtgehaltes an Cuprosalz die Zahl der Cuproionen sehr gering ist. Während also für die Cuproionen die Verhältnisse komplizierter liegen, gelangen wir für die Cupriionen in jedem Falle zu einer einfachen Beziehung. Das Gleichgewicht mufs stets in schwefelsaurer Lösung untersucht werden, da sonst wegen der Schwerlöslichkeit des Kupferoxyduls bezw. seines Hydrates dasselbe schon bei geringem Grad von Hydrolyse ausfällt. Macht man die Lösung nun überdies stark sauer, so erreicht man eine bedeutende Zurückdrängung der Dissoziation des $CuSO_4$, das ja ohnehin schwach dissoziiert ist, und man kann so den nichtdissoziierten Anteil nahe gleich setzen der Gesamtkonzentration des $CuSO_4$-Salzes. Ferner sind dann die wenigen $\overset{--}{SO_4}$-Ionen, die vom $CuSO_4$ stammen, gegenüber den $\overset{--}{SO_4}$-Ionen, die die Schwefelsäure entsendet, in erster Annäherung zu vernachlässigen, daher die

$\overset{--}{SO_4}$-Konzentration unabhängig von der $CuSO_4$-Konzentration. Es folgt daher aus:

$$[CuSO_4] = k\left[\overset{++}{Cu}\right]\cdot\left[\overset{--}{SO_4}\right],$$

dafs die Konzentration der Cupriionen proportional dem Gesamtgehalte an $CuSO_4$ ist, wobei $\left[\overset{--}{SO_4}\right]$ in die Konstante hineinbezogen werden kann, solange der Säuretiter ungeändert bleibt. Zu den folgenden Versuchen wurde stets normale H_2SO_4 verwendet. — Unter der Annahme, dafs keine Komplexbildung zwischen Cuproionen und Anion erfolgt, — und der Unterschied zwischen der Gleichgewichtseinstellung bei $CuCl_2$ und $CuSO_4$ schien ursprünglich für diese Annahme zu sprechen — ist, sofern das Cuproion einwertig ist, seine Konzentration proportional der Gesamtmenge an Cu_2SO_4-Salz, da dann Cu_2SO_4, analog etwa K_2SO_4, ein starker Elektrolyt und bei den Verdünnungen, um die es sich hier handelt, weitgehend dissoziiert wäre. — Ist andererseits — unter derselben Voraussetzung — das Cuproion zweiwertig, so lautet die Dissoziationsisotherme

$$[Cu_2SO_4] = k\left[\overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu}\right]\cdot\left[\overset{--}{SO_4}\right],$$

und es verhielte sich daher Cu_2SO_4, dem dann nicht die Formel $\begin{matrix}Cu\diagdown \\ \quad >SO_4 \\ Cu\diagup\end{matrix}$, sondern $\begin{matrix}Cu\diagdown \\ | \quad >SO_4 \\ Cu\diagup\end{matrix}$ zukäme, wie ein binärer, zweiwertiger und daher schwach dissoziierter Elektrolyt, etwa analog $CuSO_4$, und die Proportionalität zwischen $\overset{++}{Cu}$- und $\overset{+}{Cu}-\overset{+}{Cu}$-Ionen bedingt dann unmittelbar auch Proportionalität zwischen Gesamt-Cupri- und Cuprosalz.

Aus

$$\frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]}{\left[\overset{+}{Cu}\right]^2} = \text{konst.},$$

$$\text{bezw.} \quad \frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]}{\left[\overset{+}{Cu}-\overset{+}{Cu}\right]} = \text{konst.}$$

würde daher unter Annahme normaler Dissoziation bei Einwertigkeit der Cuproionen

$$\frac{[CuSO_4\text{-Salz}]}{[Cu_2SO_4\text{-Salz}]^2} = \text{konst.},$$

bei Zweiwertigkeit

$$\frac{[CuSO_4\text{-Salz}]}{[Cu_2SO_4\text{-Salz}]} = \text{konst.}$$

folgen.

Es wurde bisher vorausgesetzt, daſs in einer schwefelsauren $CuSO_4$—Cu_2SO_4-Lösung eine Komplexbildung der Cuproionen nicht stattfindet. Im folgenden soll der Nachweis geführt werden, daſs dies nicht zutrifft, sondern daſs vielmehr die Zahl der Cuproionen in derartigen Lösungen gering ist, indem die $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen dieselben zu addieren vermögen.

2. Nachweis einer komplexen Verbindung zwischen Cupro- und $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen.

Professor Nernst hat in seiner Arbeit „über das chemische Gleichgewicht, elektromotorische Wirksamkeit und elektrolytische Abscheidung von Metallgemischen“[1] die Theorie der elektrolytischen Abscheidung von Ionen gegeben, die unter sich und mit dem Metallgemische im Gleichgewichte sind. Diese Theorie giebt uns ein sehr einfaches und bequemes Mittel, um in einer derartigen Lösung aus der bekannten Konzentration der einen Ionengattung die Konzentration der anderen zu bestimmen.

Die Nernst'schen Darlegungen gehen von dem Satze aus: Steht ein Metallgemisch, das im allgemeinen Falle eine Legierung sein wird, mit der Lösung seiner Ionen im Gleichgewichte, so bleibt während der Elektrolyse dieses Gleichgewicht an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt stets gewahrt, da sonst die Elektrolyse irreversibel würde. In unserem speziellen Falle befindet sich nun Kupfer im Gleichgewichte mit den beiden Ionenarten, die es zu entsenden vermag. Die Bedingung für das Fortbestehen dieses Gleichgewichtes ist dann, wenn wir vorläufig die Cuproionen als zweiwertig annehmen:

$$\frac{v}{1-v} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1}{P_2},$$

wo v den Bruchteil der Elektrizitätsmenge bedeutet, der gebunden an die Cupriionen, $1 - v$ jenen, der gebunden an die Cuproionen aus der Lösung in die Elektrode übertritt, sofern die Elektrizitätsmenge 1 durch den Elektrolyten transportiert wird; p_1 und p_2 sind

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 22 (1897), 537.

die Konzentrationen der Cupri- resp. Cuproionen, P_1 und P_2 die bezüglichen Lösungstensionen des Kupfers. — Diese Gleichung besagt also, dafs sich die Cupri- und Cuproionen im Verhältnisse ihrer Konzentrationen abscheiden. — Elektrolysieren wir nun eine schwefelsaure $CuSO_4$-Lösung, die vorher mit Kupfer bis zur Sättigung behandelt wurde, also Cupri- und Cuproionen im Gleichgewichte enthält, zwischen Kupferplatten, und bestimmen wir einerseits durch Wägung der Gewichtszunahme der Kathode die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Kupfers, andererseits durch ein vorgeschaltetes Silbervoltameter die Zahl der F (= 96 540 Coulombs), die während der Elektrolyse die Zelle passiert haben, so können wir leicht aus diesen beiden Zahlen die Menge der ausgeschiedenen Cupri- und die der ausgeschiedenen Cuproionen berechnen und daher auch das Verhältnis $\frac{\text{ausgeschiedene Cupriionen}}{\text{ausgeschiedene Cuproionen}}$. Dieser Quotient ist aber nach obigem nichts anderes, als das Konzentrationsverhältnis, in dem sich diese Ionen im Gleichgewichtszustande befinden. Kennen wir nun die Zahl der Cupriionen, so haben wir auf diesem Wege eine Methode zur Ermittelung der Konzentration der Cuproionen, und weiterhin, wenn der Gehalt an Gesamtcuprosalz bekannt ist, zur Ermittelung dessen Dissoziationsgrades. — Die Resultate der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lösungen werden bei geringen Stromdichten durch Nebenreaktionen entstellt, wie im folgenden noch ausführlich gezeigt werden soll. Wir können uns jedoch von diesen störenden Einflüssen befreien, wenn wir Stromdichten wählen, bei welchen ein gewöhnliches Kupfervoltameter ein exaktes Mefsinstrument wird. Bei Stromdichten von einigen Zehntel Ampère pro Quadratdecimeter Elektrodenfläche ist dies der Fall. Es war zu erwarten, dafs sich dann aus einem Kupfervoltameter, dessen Elektrolyt an Cuproionen gesättigt ist, mehr $\dot{Cu}$ abscheidet, als ob nur $\overset{++}{Cu}$-Ionen vorhanden wären, und dieses Mehrgewicht giebt uns Aufschlufs über die Zahl der vorhandenen Cuproionen.

Es wurden zwei Kupfervoltameter von genau gleichen Dimensionen und mit genau gleichen Elektrodenflächen hintereinander geschaltet; das eine wurde beschickt mit einer sauren $CuSO_4$-Lösung, die vorher mit Cu bis zum Gleichgewichte behandelt war,[1] das andere mit gewöhnlicher $CuSO_4$-Lösung von sonst gleichem $CuSO_4$-

[1] Bezüglich der Versuchsanordnung und -ausführung gilt das im folgenden (III.) Kapitel Gesagte.

und H_2SO_4-Gehalt. Damit im letzteren während der Elektrolyse nicht Elektrodenkupfer freiwillig in Lösung gehe, wurde der ganze Versuch bei 0° ausgeführt, wodurch die Lösungsgeschwindigkeit des Cu sehr herabgedrückt wird; aus demselben Grunde wurde die Zeitdauer der Elektrolyse möglichst beschränkt. Die Lösung wurde zuerst ausgekocht, dann in einer Kältemischung stark abgekühlt und unmittelbar hierauf in die Gefäfse eingefüllt. Vor Schliefsung des Stromkreises war in beiden luftdicht verschliefsbaren Voltametern die Luft durch Wasserstoff vollständig verdrängt worden, und während des Versuches wurde eine konstante Wasserstoffatmosphäre unterhalten. In beiden Voltametern wurde möglichst aufserhalb der Stromlinien ein Kontrollkupferblech isoliert angebracht, von gleichen Dimensionen wie die Elektroden. Sie durften, war der Versuch gelungen, in keinem der Gefäfse eine Gewichtsabnahme zeigen. Auf möglichst genaue Wägungen und Erreichung möglichst übereinstimmender Versuchsbedingungen wurde besondere Sorgfalt verwendet. — Die Versuchsresultate giebt folgende Tabelle wieder. Unter „normalem“ Kupfer möge hier wie im folgenden jene Kupfermenge verstanden werden, die sich abscheiden müfste, wenn es nur $\overset{++}{Cu}$- und keine Cuproionen gäbe. Diese Zahl wurde aus dem in einem vorgeschalteten Silbervoltameter niedergeschlagenen Silber berechnet.

$0.1\,n\text{-}CuSO_4;\ 1\,n\text{-}H_2SO_4.$

Stromdichte $0.1 - 0.2 \frac{\text{Amp}}{\text{dm}^2}$; Dauer der Elektrolyse: 4^h.

Abgeschiedenes Silber: 0.0538 g.

Versuchs-anordnung	„normales“ Cu in g	Gewichts-zunahme der Kathode in g	Differenz gegen „norm.“ Kupfer	Gewichts-abnahme der Anode in g	Differenz gegen „normales“ Kupfer	Gewichts-abnahme des Kontroll-kupfer-bleches
Der Elektrolyt enthält Cupri- u. Cuproionen im Gleich-gewichte	0.0158	0.0158	0.0000	0.0158	+0.0000	0.0000
Der Elektrolyt enthält nur Cupriionen		0.0157	−0.0001	0.0159	+0.0001	0 0001

Wie wir sehen, entsprechen die Resultate nicht den Erwartungen. Das Kontrollkupferblech zeigt im ersten Voltameter absolut keine Abnahme, wie dies ja auch sein mufs, im zweiten eine ganz unbedeutende durch freiwillige Auflösung; berücksichtigt man letztere bei den Gewichtsdifferenzen der Elektroden, so sieht man, dafs in beiden Fällen die Kathode und auch die Anode um genau gleich viel zu- resp. abgenommen hat, und zwar um ebensoviel, als ob nur Cupriionen vorhanden wären, trotzdem im ersten Voltameter neben diesen auch Cuproionen hätten zur Abscheidung gelangen müssen. Sie sind auch sicherlich zur Abscheidung gelangt, nur in so geringem Ausmafse, dafs selbst möglichst genau ausgeführte Wägungen auf unseren analytischen Wagen keine Gewichtsdifferenzen ergaben. Die von mir benutzte Wage gestattete eine sehr weitgehende Genauigkeit, scharfe Ablesung und war sehr empfindlich. Vor jeder einzelnen Wägung wurde der Nullpunkt von neuem bestimmt, der jedoch stets nur sehr wenig variierte. — Da die Theorie verlangt, dafs die Ionen im Verhältnisse ihrer Gleichgewichtskonzentrationen herauselektrolysiert werden, so ist unmittelbar zu schliefsen, dafs die Zahl der Cuproionen in der betrachteten Lösung nur sehr klein ist, dafs also die Cuproionen mit einer anderen Ionengattung — als solche kommt wohl nur das $\overset{--}{SO_4}$-Ion in Betracht — zu einer wenig dissoziierten, komplexen Verbindung zusammentreten.

Diese Verhältnisse werden noch deutlicher durch die Elektrolysen, die neuestens Richards im Vereine mit Collins und Heimrod[1] ebenfalls in mit Cu_2SO_4 gesättigten $CuSO_4$-Lösungen angestellt hat, und die mit ähnlichen analytischen Hilfsmitteln durchgeführt wurden, wie sie seinerzeit dem Verfasser zur Bestimmung der Atomgewichte dienten. Da die Wägungen auf besonderen Präzisionswagen im Vacuum vorgenommen wurden, so konnte Richards noch die fünfte Dezimalstelle berücksichtigen. In der folgenden Tabelle finden sich seine Versuche zusammengestellt. Die erste Rubrik giebt die gewogenen Gewichtszunahmen der Kathoden, die zweite die dem Silbergewichte entsprechende Kupfermenge, berechnet für Cuprikupfer. Dabei sind die Wägungen des Silbervoltameters nach Richards' Angabe bereits korrigiert, und zwar durchgehends um 0.081 % erniedrigt. Die 3. Kolumne enthält die theoretischen Gewichtszunahmen der Kathode, normale

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 32 (1900), 321.

Dissoziation des Cuprosulfates vorausgesetzt. RICHARDS arbeitet mit einer etwa 0.4 normalen angesäuerten $CuSO_4$-Lösung. Mit einer derartigen Lösung ist nach meinen später folgenden Versuchen bei 0°C eine etwa 0.002 normale Cu_2SO_4-Lösung im Gleichgewichte. Unter Annahme regulärer Dissoziation dieses Cuprosalzes können wir das Verhältnis der Cupri- zu Cuproionen sehr angenähert berechnen und daraus auch die Gesamtmenge Kupfers, die sich beim Stromdurchgange abscheiden müfste. Rubrik 4 giebt die gefundenen Differenzen gegen die „normalen" Werte der Rubrik 2, Rubrik 5 die theoretischen Differenzen, die man erhalten müfste, wenn nicht anomale Dissoziation vorläge.

Rubrik	1	2	3	4	5
Temperatur	Gewogene Gewichts-zunahme der Kathode	Die dem korrigierten Silbergewichte entsprechende Kupfermenge, gerechnet als Cuprikupfer[1]	Theoretische Gewichts-zunahme der Kathode, bei normaler Dissoziation des Cuprosalzes	Gefundene Differenz gegen Rubrik 2	Theoretische Differenz gegen Rubrik 2, bei normaler Dissoziation des Cuprosalzes
0°	0.71847	0.71805	0.7216	0.00042	0.0036
0°	0.71861	0.71806	0.7216	0.00055	0.0035
0°	0.72019	0.72001	0.7236	0.00018	0.0036
0°	0.97193	0.97168	0.9765	0.00025	0.0048
0°	0.50916	0.50883	0.5114	0.00033	0.0026
0°	0.76188	0.76140	0.7652	0.00048	0.0038
55°	0.97295	0.97168	0.9830[2]	0.00127	0.0113
55°	0.76214	0.76140	0.7700[2]	0.00074	0.0086

Wir sehen, dafs in der That die Kathode durchwegs, wie es die Theorie verlangt, um mehr zunimmt, als ob blofs $\overset{++}{Cu}$-Ionen zur Abscheidung gelangt wären, jedoch ist dieser Unterschied lange nicht so grofs, als der Gehalt an Cuprosalz erwarten liefse. Er beträgt mit einer einzigen Ausnahme blofs einige Einheiten der

[1] Da einerseits die angegebene Korrektur nur ein Mittelwert ist, andererseits die dritte Dezimalstelle der Atomgewichte von Kupfer und Silber unsicher ist, so bediente ich mich bei der Umrechnung des korrigierten Silbergewichtes auf Kupfer — mit Hinweglassung der fünften Dezimalstelle — des Faktors 0.2946, dessen vierte Stelle noch sicher ist, wodurch die Differenzen in der Kolumne 4 wahrscheinlich etwas zu grofs, für unseren Zweck also jedenfalls ungünstiger werden.

[2] Diese Zahlen sind für 40° berechnet, werden also in Wirklichkeit noch höher.

4. Dezimalstelle, während die von der Theorie unter Annahme weitgehender Dissoziation des Cuprosalzes geforderten Differenzen durchwegs in Milligrammen liegen und das 8—20fache der erhaltenen Differenzen betragen. Es ist also durch diese Versuche der Nachweis erbracht, dafs in schwefelsaurer $CuSO_4 - Cu_2SO_4$-Lösung des Cuproion in Form einer komplexen Verbindung enthalten ist, und diese Thatsache ist für den Gebrauch des Kupfervoltameters von hervorragender Bedeutung.

Über die Zusammensetzung des komplexen Aggregates können wir von vornherein nichts aussagen, wohl aber giebt

3. Die Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen Cupri- und Cuprosulfat

Aufschlufs über die Wertigkeit des Kupfers innerhalb der komplexen Verbindung.

Es liegen folgende Möglichkeiten für deren Konstitution und Dissoziation vor:

a) Das Kupfer ist sowohl in der komplexen Verbindung als auch als Ion einwertig; dann lautet die Dissoziationsgleichung:

$$\overset{-}{CuSO_4} = \overset{+}{Cu} + \overset{--}{SO_4}.$$

b) Das Kupfer ist sowohl in der komplexen Verbindung als auch als Ion zweiwertig; in diesem Falle gilt die Dissoziationsgleichung:

$$\begin{matrix} Cu\overset{--}{-}SO_4 \\ | \\ Cu-SO_4 \end{matrix} = \overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu} + 2\overset{--}{SO_4}.$$

c) Das Kupfer ist in der komplexen Verbindung wohl einwertig, als Ion aber zweiwertig; dann haben wir:

$$2\overset{-}{CuSO_4} = \overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu} + 2\overset{--}{SO_4}.$$

d) Das Kupfer ist in der komplexen Verbindung zweiwertig, als Ion jedoch einwertig; die Gleichung lautet dann:

$$\begin{matrix} Cu\overset{--}{-}SO_4 \\ | \\ Cu-SO_4 \end{matrix} = 2\overset{+}{Cu} + 2\overset{--}{SO_4}.$$

Da das komplexe Ion, wie wir gesehen haben, wenig dissoziiert ist, so können wir in allen vier Fällen an dessen Stelle die Gesamtkonzentration des Kuprosalzes setzen. So lange wir den Schwefel-

säure-Gehalt nicht variieren, bleibt die $\overset{--}{SO_4}$-Konzentration sehr angenähert konstant, und wir haben dann
im Falle a) und b)

$$[\text{Cuproion}] = \text{prop. } [\text{Cuprosalz}],$$

im Falle c)

$$[\text{Cuproion}] = \text{prop. } [\text{Cuprosalz}]^2,$$

im Falle d)

$$[\text{Cuproion}] = \text{prop. } \sqrt{[\text{Cuprosalz}]}\,.$$

Unabhängig von der Zahl der Cuproionen verlangt das Massenwirkungsgesetz nach der Reaktionsgleichung

$$\overset{++}{Cu} + Cu = 2\overset{+}{Cu},$$

bezw.

$$\overset{++}{Cu} + Cu = \overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu},$$

die Giltigkeit der Beziehung

$$\frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]}{[\text{Cuproion}]^2} = \text{konstant},$$

bezw.

$$\frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]}{[\text{Cuproion}]} = \text{konstant}.$$

Da nun $\left[\overset{++}{Cu}\right]$ nach dem früher Gesagten proportional dem $CuSO_4$-Salz $[CuSO_4]$ ist, so mufs die Gleichung bestehen:
im Falle a) und c), wo das Kupfer innerhalb der komplexen Verbindung einwertig ist:

$$\frac{[CuSO_4]}{[\text{Cuprosalz}]^2} = \text{konstant},$$

im Falle b) und d), wo das Kupfer innerhalb der komplexen Verbindung zweiwertig ist:

$$\frac{[CuSO]}{[\text{Cuprosalz}]} = \text{konstant}.$$

Wir sehen also, dafs das Gleichgewicht zwischen $CuSO_4$ und Cu_2SO_4 die Frage nach der Wertigkeit des Kupfers in dem komplexen Aggregate eindeutig entscheiden läfst; nicht aber die Frage nach der Wertigkeit der Cuproionen selbst, über die, wie die Gleichungen zeigen, weder die Konstanz des einen noch des anderen Ausdruckes Aufschlufs zu geben vermag.

Versuchsanordnung und Versuchsresultate.[1]

Die Löslichkeit des Kupfers in $CuSO_4$ und die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes ist ungemein abhängig von der Temperatur, bei der das Gleichgewicht untersucht wird. Während die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge verläuft, und die Konstanz der gebildeten Cu_2SO_4-Menge daher schwer zu kontrollieren ist, wächst die Lösungsgeschwindigkeit stark mit steigender Temperatur, so dafs bei 100° die Konstanz schon in wenigen Stunden erreicht ist. Dafs indessen auch bei höherer Temperatur die Kupferauflösung relativ langsam vor sich geht, während sich bei Quecksilber das Gleichgewicht schon nach wenigen Minuten einstellt, ist wohl in der verschiedenen Beschaffenheit der beiden Bodenkörper, Quecksilber und Kupfer, begründet, indem das flüssige Quecksilber beim Schütteln in innigere Berührung mit der Flüssigkeit kommt und ihr eine gröfsere Oberfläche darbietet als selbst fein verteiltes Kupfer. Wie die Reaktionsgeschwindigkeit, so wächst auch die Menge des gelösten Kupfers stark mit der Temperatur. Schon Förster[2] beobachtete beim Abkühlenlassen einer mit Kupfer erhitzten $CuSO_4$-Lösung ein reichliches Ausfallen von Kupferflitterchen, und Richards[3] konstruierte einen sehr sinnreichen Apparat, um ein derartiges „Auskrystallisieren“ von Kupfer kontinuierlich erzeugen zu können. Der Vorgang der Auflösung des Kupfers ist also umkehrbar, an Cu_2SO_4 übersättigte $CuSO_4$-Lösungen schlagen Kupfer unter Rückbildung von $CuSO_4$ nieder:

$$\overset{++}{Cu} + Cu \rightleftarrows 2\overset{+}{Cu}.$$

Die direkte analytische Bestimmung des gebildeten Cuprosalzes ist keine ganz einfache. Die nächstliegende Methode, Titration mit $KMnO_4$, führt nur in sehr verdünnten Lösungen zum Ziele, da bei gröfserer Konzentration die blaue Färbung die rote Permanganat-

[1] Mit Rücksicht auf das inzwischen erschienene Referat über einen Vortrag des Herrn Prof. Bodländer (*Zeitschr. f. Elektrochem.* 7 [1900/1901], 159) bemerke ich im Einverständnisse mit Herrn Prof. Nernst, dafs die auf Seite 393 bis 401 meiner Arbeit beschriebenen Versuche bereits im August des Jahres 1899 abgeschlossen waren. Da ich zu wesentlich anderen Resultaten gekommen bin, als in dem genannten Referate angegeben sind, so scheint ein näheres Eingehen auf den erwähnten Vortrag gänzlich überflüssig.

[2] l. c.

[3] l. c.

färbung verdeckt. Aufserdem müssen derartige Titrationen in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt werden, da Cu_2SO_4 gegen Luftsauerstoff ungemein empfindlich ist. — Eine andere Methode ist die Fällung des Cu_2SO_4 durch KOH unter Zusatz von Seignettesalz, welches dadurch, dafs es mit den $\overset{++}{Cu}$-Ionen komplexe Ionen bildet, deren Ausfällung durch KOH verhindert — analog der Traubenzuckerbestimmung. Doch ist dieser Weg, namentlich bei oftmaliger Wiederholung, ziemlich umständlich und verlangt die genaue Befolgung empirischer Regeln.

Bei allen folgenden Versuchen wurde das Cu_2SO_4 indirekt bestimmt durch die Menge des in Lösung gehenden Kupfers, das ja unmittelbar ein Mafs für das gebildete Cuprosalz ist. Aufserdem ermöglicht diese Bestimmungsart, leicht und genau den Fortgang der Reaktion durch jedesmaliges Zurückwägen des noch ungelösten Kupfers zu kontrollieren.

Ein etwa 250 ccm fassender weithalsiger Kochkolben war mit einem vierfach durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung vermittelst eines bis an den Boden des Kolbens reichenden Glasrohres Wasserstoff eingeleitet wurde, der gleichzeitig die Durchmischung der Flüssigkeit besorgte. Der Wasserstoff wurde in gewöhnlicher Weise im Kipp'schen Apparate erzeugt und passierte eine Permanganatwaschflasche, dann pyrogallussaures Kali und schliefslich ein glühendes Porzellanrohr zur vollständigen Entfernung allen Sauerstoffes. Durch die zweite Bohrung reichte ein vertikal stehender Liebig'scher Kühler, der die beim Kochen der Flüssigkeit sich entwickelnden Wasserdämpfe verflüssigen und in den Kolben zurückfliefsen liefs, wodurch während des Versuches die Konzentration der $CuSO_4$-Lösung konstant gehalten wurde. Durch denselben Kühler entwich auch der Wasserstoff und trat unter Wasser aus, sodafs jeder Luftzutritt während des Versuches vermieden war. Die dritte Bohrung enthielt ein Thermometer, die vierte eine Glasröhre, an deren unterem Ende eine Platin-Öse eingeschmolzen war, an der das Lösungskupfer mittels einer Bohrung lose befestigt war. Als Bodenkörper diente anfänglich ein mit Cu elektrolytisch überzogenes Platinblech, dann eine Kupferdrahtrolle, schliefslich, um das allzu leichte Abbröckeln von Kupferstaub zu umgehen, ein etwa 10 cm langer, glatter Kupferstab aus reinstem elektrolytischen Kupfer (bezogen von Kahlbaum). Der Stab tauchte vollkommen in die Flüssigkeit ein.

Etwa 250 ccm normal schwefelsaure $CuSO_4$-Lösung von bekanntem Gehalt — das $CuSO_4$ war vollkommen eisenfrei — wurden unter steter H-Einleitung im Kolben gekocht. Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes wurde das Glasrohr mit dem daran hängenden Kupferstab von Zeit zu Zeit aus dem Pfropfen unter sofortigem Wiederverschlufs herausgenommen, der Kupferstab nach vorausgegangenem Waschen mit Wasser und Alkohol und Trocknen in erhitztem H-Strom gewogen und wieder vorsichtig — bei Vermeidung von Luftzutritt — in den Kolben gesenkt. Diese Manipulation wurde bis zur Erreichung eines konstanten Kupfergewichtes fortgesetzt und so das Gleichgewicht bei 100° bestimmt. War dasselbe erreicht, so wurde der Kolben rasch geöffnet und die Lösung in gut schliefsende Stöpselflaschen, deren Volum vorher durch Auswägen mit Quecksilber gemessen war, gegossen und dieselben im Thermostaten auf 40°, bezw. 25°, bezw. in Eis auf 0° abkühlen gelassen und mehrere Stunden (im Thermostaten 3—4, in Eis 10—12 Stunden) bei dieser Temperatur unter fortwährendem Umschütteln belassen. Das ausfallende Kupfer wurde gesammelt, gut gewaschen, im Rose'schen Tiegel geglüht und gewogen, und so aus der Differenz des urspünglich gelösten und nun abfiltrierten Kupfers das bei den betreffenden Temperaturen in Lösung gebliebene Cuprosalz bestimmt.

Die grofse Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur zeigt sich sehr deutlich darin, dafs z. B. $CuSO_4$-Lösungen, die bei 25° mit Kupfer gesättigt wurden, nur auf Zimmertemperatur abgekühlt, bereits Kupferflitterchen abscheiden. — Zur Illustration des Reaktionsverlaufes bei 100° mögen folgende Zahlen dienen:

I. Konz. $CuSO_4$: 0.0159.

	Nach Stunden		Gelöste Kupfermenge
	4		0.0221 g
Nach weiteren	14	weitere	0.0064 g
„ „	4	„	0.0007 g
In Stunden	22:		0.0292 g

II. Konz. $CuSO_4$: 0.1600.

	Nach Stunden		Gelöste Kupfermenge
	3		0.0612 g
Nach weiteren	1	weitere	0.0038 g
„ „	1	„	0.0035 g
„ „	1	„	0.0030 g
„ „	1	„	0.0015 g
„ „	14	„	0.0053 g
„ „	1	„	0.0015 g
„ „	1	„	0.0009 g
In Stunden	23:		0.0807 g

III. Konz. $CuSO_4$: 0.2516.

	Nach Stunden	Gelöste Kupfermenge
	3	0.0851 g
Nach weiteren	1 weitere	0.0046 g
„ „	1 „	0.0026 g
„ „	$1^1/_2$ „	0.0011 g
„ „	1 „	0.0002 g
In Stunden $7^1/_2$:		0.0936 g

IV. Konz. $CuSO_4$: 1.0008.

	Nach Stunden	Gelöste Kupfermenge
	$1^3/_4$	0.0986 g
Nach weiteren	14 weitere	0.0936 g
[„ „	2 Zunahme	0.0003 g]
In Stunden 17—18:		0.1922 g

Wie man sieht, geht die Bildung von Cu_2SO_4 anfänglich ziemlich rasch vor sich, nähert sich aber nur langsam dem Gleichgewichte. In Versuch II konnte die genaue Gewichtskonstanz nicht erreicht werden, da sich mit der Zeit durch die kochende Bewegung der Flüssigkeit Kupferteilchen mechanisch loslösten, die aber stets gesammelt und zurückgewogen wurden.

Die folgenden Tabellen geben die Gleichgewichtszahlen und die nach obigem berechneten Konstanten für verschiedene Temperaturen.

Die Konzentrationen bedeuten Anzahl Mole pro Liter. Ziehen wir von der ursprünglich gelösten Konzentration $CuSO_4$ die gebildete Konzentration Cu_2SO_4 ab, so erhalten wir die schliefsliche Konzentration $CuSO_4$, wie sie nach Einstellung des Gleichgewichtes vorhanden ist; diese findet sich in Rubrik 2 angegeben.

Temperatur: 100°.

Ursprüngliche Konzentration $CuSO_4$	Schliefsliche Konz. $CuSO_4$: $[CuSO_4]$	Gelöstes Kupfer pro Liter; in g	Konz. Cu_2SO_4: $[Cu_2SO_4]$	$k = \frac{\sqrt{[CuSO_4]}}{[Cu_2SO_4]}$	$k' = \frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$
0.01588	0.01445	0.0912	0.00143	83.8	10.1
0.1600	0.15545	0.2892	0.00455	86.7	34.2
0.2516	0.2457	0.3744	0.00589	84.2	41.7
0.33468	0.32795	0.4280	0.00673	85.2	48.7
1.0008	0.98872	0.7688	0.01208	82.4	82
1.4728	1.45605	1.0656	0.01675	72	86.9

Mittel: 82.4

Wir sehen eine recht gute, — mit Ausnahme der letzten Zahl — sogar sehr gute Konstanz der k-Werte, während bei den k'-Werten auch keine annähernde Konstanz zu beobachten ist. Während aufserdem die k um einen Mittelwert unregelmäfsig schwanken, zeigen die k' ein sehr ausgeprägtes Ansteigen mit wachsender Konzentration. Dafs übrigens die k-Werte mit zunehmender $CuSO_4$-Konzentration abnehmen, dürfte darin seinen Grund haben, dafs erst bei höherem $CuSO_4$-Gehalt der undissoziierte Anteil mit dem Gesamtkupfersulfat fast identisch wird, ein Faktor, der eine Erniedrigung der Konstante zur Folge haben mufs.

Die Resultate bei niedrigeren Temperaturen sind folgende:

Temperatur: 40°.

Ursprüngliche Konzentration $CuSO_4$	Schliefsliche Konz. $CuSO_4$: $[CuSO_4]$	Gelöstes Kupfer pro Liter; in g	Konzentration Cu_2SO_4: $[Cu_2SO_4]$	$k=\frac{\sqrt{[CuSO_4]}}{[Cu_2SO_4]}$	$k'=\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$
0.01588	0.01493	0.0604	0.00095	128.5	15.7
0.33468	0.33078	0.2480	0.00390	147.2	84.6
0.38780	0.38313	0.2970	0.00467	132.3	81.9
1.4728	1.4641	0.5536	0.0087	139	168.5[1]

Mittel: **136.7**

Temperatur: 25°.

Ursprüngliche Konzentration $CuSO_4$	Schliefsliche Konz. $CuSO_4$: $[CuSO_4]$	Gelöstes Kupfer pro Liter; in g	Konzentration Cu_2SO_4: $[Cu_2SO_4]$	$k=\frac{\sqrt{[CuSO_4]}}{[Cu_2SO_4]}$	$k'=\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$
0.01588	0.01510	0.0492	0.00077(5)	158.7	19.5
0.3878	0.3840	0.2430	0.00382	162.1	100
1.4728	1.4648	0.5116	0.00804	150.8	182

Mittel: **157.2**

Temperatur: 0°.

Ursprüngliche Konzentration $CuSO_4$	Schliefsliche Konz. $CuSO_4$: $[CuSO_4]$	Gelöstes Kupfer pro Liter; in g	Konzentration Cu_2SO_4: $[Cu_2SO_4]$	$k=\frac{\sqrt{[CuSO_4]}}{[Cu_2SO_4]}$	$k'=\frac{[CuSO_4]}{[Cu_2SO_4]}$
0.01588	0.01543	0.0288	0.00045(3)	274.8	34.2
0.1200	0.11903	0.0620	0.00097(5)	353.9	122
0.1600	0.15883	0.0744	0.00117	341.0	135.8
1.4728	1.4688	0.2561	0.00403	301.0	364.5

Mittel: **317.7**

Wir entnehmen aus diesen Tabellen auch für tiefere Temperaturen eine recht gute Konstanz der Zahlen der vorletzten Kolumne und eine noch viel deutlichere Inkonstanz der k'-Werte, die auf das 10- und 11fache ansteigen. Dafs die Konstanz der k hier nicht so befriedigend ist, wie bei 100°, ist wohl auf die umständliche Weise zurückzuführen, durch die die Zahlen der drei letzten Tabellen erhalten wurden; es sind ja durchaus Differenzbestimmungen, denen eine lange Reihe analytischer Manipulationen vorausging.

Die Konstanz des Ausdruckes

$$\frac{\sqrt{[CuSO_4]}}{[Cu_2SO_4]}$$

führt nach den früheren Darlegungen notwendig zum Schlusse, dafs Kupfer innerhalb der komplexen Verbindung einwertig ist, dafs letzterer also die Formel $\overset{-}{CuSO_4}$ zukommt. Dabei können die in sehr geringer Menge vorhandenen Cuproionen immerhin noch sowohl ein- als zweiwertig sein, je nachdem die Dissoziationsgleichung lautet:

$$\overset{-}{CuSO_4} = \overset{+}{Cu} + \overset{--}{SO_4} \quad \text{oder}$$

$$2\overset{-}{CuSO_4} = \overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu} + 2\overset{--}{SO_4}.$$

Eine sehr bemerkenswerte Analogie zu diesem Verhalten des Cu_2SO_4 finden wir bei dem entsprechenden Silbersalze. Dafs nämlich auch das $\overset{+}{Ag}$-Ion mit dem $\overset{--}{SO_4}$-Ion komplexe Verbindungen zu bilden vermag, ersehen wir aus der gesteigerten Löslichkeit von Ag_2SO_4 in mit K_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$ versetztem Wasser gegenüber reinem Wasser; in verdünnter H_2SO_4 ist seine Löslichkeit schon recht beträchtlich, und sie wächst mit steigendem Schwefelsäuregehalt; Ag_2SO_4 wird aus derartigen Lösungen durch Wasser gefällt.[1] Nach dem Gesetze der Löslichkeitsbeeinflussung erklärt sich dieses Verhalten durch den Zusammentritt der $\overset{+}{Ag}$- und $\overset{--}{SO_4}$-Ionen zu einem komplexen Aggregate, dem wohl sehr wahrscheinlich ebenfalls die Konstitution $\overset{-}{AgSO_4}$ zugeschrieben werden kann.[2]

---

[1] Vergl. Dammer, II, 2, S. 800.

[2] Es ist übrigens auch Merkurosulfat in verdünnter H_2SO_4 löslicher als in Wasser.

Um mich zu überzeugen, dafs bei den vorhergehenden Versuchen keine andere Reaktion stattgefunden hat als Bildung von Cuprosalz, unternahm ich eine Kontrollbestimmung, indem ich bei genau gleicher Versuchsanordnung Kupfer viele Stunden lang in reiner verdünnter H_2SO_4 unter Luftabschlufs erhitzte. Auch bei 14stündiger Behandlung konnte ich keine Gewichtsabnahme konstatieren, ein Beweis, dafs Kupfer in verdünnter H_2SO_4, wie auch FOERSTER fand, vollkommen unlöslich ist.

Sämtliche bisherigen Versuche waren in normal schwefelsaurer $CuSO_4$-Lösung angestellt worden. Der Einflufs der Säure ist ein doppelter. Einerseits sind die $\overset{--}{SO_4}$-Ionen für den Dissoziationsgrad von $CuSO_4$ und demnach für die Konzentration der $\overset{++}{Cu}$-Ionen mafsgebend, andererseits verhindern die $\overset{+}{H}$-Ionen die hydrolytische Spaltung des gebildeten Cuprosalzes. Da Kupferoxydulhydrat bezw. Kupferoxydul sehr schwer löslich ist, so genügt schon ein geringer Grad von Hydrolyse, um es auszufällen. Untersucht man das Gleichgewicht in zu schwach saurer Lösung, so beobachtet man demgemäfs zuerst eine Gewichtsabnahme des Kupfers, solange als das Löslichkeitsprodukt des CuOH noch nicht erreicht ist, hierauf eine stete Gewichtszunahme infolge des gebildeten Cu_2O, das sich als glänzend schwarzes Pulver an das Kupfer niederschlägt. Seine Anwesenheit ist schon durch das Aussehen leicht zu erkennen und wird durch die Gewichtsabnahme des Kupfers beim Glühen im Wasserstoffstrome bestätigt. Da in diesem Falle durch die Kupferauflösung bezw. Bildung von Cu_2O die Konzentration des Cuprosalzes und mithin auch die der Cuproionen nicht vermehrt werden kann, so besteht die Reaktion nicht in einer Vergröfserung der Konzentration der letzteren, sondern in einer Verminderung der Konzentration der $\overset{++}{Cu}$-Ionen, die solange vor sich geht, bis bei festgehaltener Konzentration der Cuproionen die der Cupriionen der Gleichgewichtsgleichung genügt. Die Reaktion geht daher sehr langsam und bis zum weitgehenden Aufbrauche des $CuSO_4$ vor sich. Die folgenden Zahlen zeigen die hier obwaltenden Verhältnisse. 250 ccm einer 0.0027 norm. $CuSO_4$-Lösung, die in Bezug auf H_2SO_4 0.02 norm. und bezüglich des Gehaltes an Na_2SO_4 0.1 norm. war, ergaben bei 100° folgende Gewichte des Kupferstabes (nach vorausgegangener Reduktion des Cu_2O):

	Nach Stunden	Gewicht des Kupferstabes
	0	2.7152 g
Nach weiteren	5	2.6830 g
„ „	14	2.7160 g
„ „	3	2.7250 g
„ „	1	2.7294 g
„ „	4	2.7350 g
„ „	14	2.7413 g
„ „	1	2.7434 g

. . . .

Wir sehen, dafs das Gleichgewicht selbst nach 42 Stunden noch nicht erreicht war.

Die Hydrolyse tritt bei höherer Temperatur früher ein als bei niedriger, einmal weil bei 100° sich überhaupt mehr Kupfer löst als bei tieferen Temperaturen, dann aber auch wohl deshalb, weil der Grad der hydrolytischen Spaltung des Wassers mit der Temperatur stark ansteigt.[1] Es lassen sich Verhältnisse finden (z. B. 0.1 n $CuSO_4$ und 0.01 n H_2SO_4), bei welchen bei 100° reichliche Bildung von Cu_2O eintritt, während bei niedrigerer Temperatur (z. B. 15°) sich nicht nur das gebildete Cu_2O von selbst wieder vollkommen löst, sondern auch wegen der erfolgten Abkühlung Kupfer in Gestalt eines hellroten Pulvers ausfällt.

Die Wärmetönung der Reaktion $\overset{++}{Cu} + Cu = 2\overset{+}{Cu}$, bezw. $= \overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu}$ aus den bei den verschiedenen Temperaturen bestimmten Konstanten nach der bekannten VAN'T HOFF'schen Gleichung

$$q = -RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

zu berechnen, ist nicht angängig, da die gewonnenen Zahlen nicht die Gleichgewichtskonstanten obiger Reaktion und auch ihnen nicht proportional sind. Wohl aber ist es möglich, wenigstens sehr angenähert die Wärmetönung jenes Vorganges zu berechnen, der in einer stark angesäuerten, nicht zu verdünnten $CuSO_4$-Lösung beim Schütteln mit Kupfer fast ausschliefslich verläuft, nämlich der Reduktion eines g-Moleküls gelösten undissoziierten Kupfersulfates durch Kupfer zu 2 g-Molekülen sauren Cuprosulfates; der Umsatz erfolgt nach der Gleichung:

$$CuSO_4 + H_2SO_4 + Cu = 2H.CuSO_4.$$

[1] Vergl. FOERSTER, l. c.

Berücksichtigen wir die Dissoziationsverhältnisse von H_2SO_4 und von $H.CuSO_4$, so lautet die Gleichung richtiger

$$CuSO_4 + \overline{\overline{SO_4}} + Cu = 2\,Cu\overline{SO_4},$$

und daher nach dem Massenwirkungsgesetze:

$$\frac{[CuSO_4]\cdot[\overline{\overline{SO_4}}]}{[Cu\overline{SO_4}]^2} = \text{konst.}$$

Dies ist aber nichts anderes, als die bei meinen Gleichgewichtsversuchen erhaltene Konstante, multipliziert mit der Konzentration der $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen. Nehmen wir diese in dem engen Temperaturintervalle von 25° bis 40° als unverändert an, so fällt dieser Faktor heraus, da es sich nach der VAN'T HOFF'schen Gleichung nur um die Differenz der Logarithmen handelt, und wir können die Wärmetönung der genannten Reaktion bestimmen. — Setzen wir q zwischen den bezeichneten Temperaturgrenzen als konstant voraus, so lautet nach Einführung der BRIGG'schen Logarithmen die integrierte Form der Gleichung:

$$q = -\frac{4.584\,(\log k_2 - \log k_1)\,T_1\,T_2}{T_2 - T_1}\ \text{cal},$$

wo k_2 und k_1 die für zwei naheliegenden Temperaturen T_2 und T_1 bestimmten Affinitätskonstanten bedeuten.

Für $T_1 = 273 + 25^0$, $\quad T_2 = 273 + 40^0$, also

„ $k_1 = \frac{1}{4}\cdot 157^2$, $\quad k_2 = \frac{1}{4}\cdot 137^2$

folgt $q = 3370$ cal, $\quad$ daher

$$q' = -q = \text{(rund)}\ -3400\ \text{cal},$$

wo q' die Wärmetönung bedeutet bei der Auflösung eines Moles Cu in der schwefelsauren Lösung eines Moles $CuSO_4$. — Die gefundene Zahl beansprucht natürlich nicht mehr zu sein, als ein ungefährer Wert der Wärmetönung des genannten Prozesses.

4. Das Gleichgewicht zwischen Kupferchlorür und Salzsäure.

Die Löslichkeit des in Wasser schwer löslichen Kupferchlorürs in HCl läfst nach den von NERNST[1] entwickelten Gesetzen der

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 372.

Löslichkeitsbeeinflussung auf eine komplexe Verbindung zwischen Cupro- und $\bar{\text{Cl}}$-Ionen schliefsen. Im folgenden wird das Gleichgewicht untersucht, das sich einstellt, wenn man HCl mit Cu_2Cl_2 bis zur Sättigung schüttelt. — Je nach der Wertigkeit der Cuproionen und der des Kupfers innerhalb des komplexen Aggregates haben wir wieder vier Reaktionsmöglichkeiten zu unterscheiden:

a) $$\overset{+}{\text{Cu}} + 2\bar{\text{Cl}} = \text{Cu}\bar{\text{Cl}}_2, \quad \text{sonach}$$

$$\frac{[\overset{+}{\text{Cu}}] \cdot [\bar{\text{Cl}}]^2}{[\text{Cu}\bar{\text{Cl}}_2]} = \text{konst.},$$

b) $$2\overset{+}{\text{Cu}} + 4\bar{\text{Cl}} = \text{Cu}_2\bar{\bar{\text{Cl}}}_4, \quad \text{sonach}$$

$$\frac{[\overset{+}{\text{Cu}}]^2 [\bar{\text{Cl}}]^4}{[\text{Cu}_2\bar{\bar{\text{Cl}}}_4]} = \text{konst.},$$

c) $$\overset{+}{\text{Cu}} - \overset{+}{\text{Cu}} + 4\bar{\text{Cl}} = 2\text{Cu}\bar{\text{Cl}}_2, \quad \text{sonach}$$

$$\frac{[\overset{+}{\text{Cu}} - \overset{+}{\text{Cu}}] \cdot [\bar{\text{Cl}}]^4}{[\text{Cu}\bar{\text{Cl}}_2]^2} = \text{konst.},$$

d) $$\overset{+}{\text{Cu}} - \overset{+}{\text{Cu}} + 4\bar{\text{Cl}} = \text{Cu}_2\bar{\bar{\text{Cl}}}_4, \quad \text{sonach}$$

$$\frac{[\overset{+}{\text{Cu}} - \overset{+}{\text{Cu}}] \cdot [\bar{\text{Cl}}]^4}{[\text{Cu}_2\bar{\bar{\text{Cl}}}_4]} = \text{konst.}$$

Da Kupferchlorür stets als Bodenkörper vorhanden ist, so gilt aufserdem noch die Bedingung der Konstanz des Löslichkeitsproduktes, also entweder

$$[\overset{+}{\text{Cu}}] \cdot [\bar{\text{Cl}}] = \text{konst.}$$

oder

$$[\overset{+}{\text{Cu}} - \overset{+}{\text{Cu}}] \cdot [\bar{\text{Cl}}]^2 = \text{konst.}$$

Da das komplexe Ion äufserst wenig dissoziiert ist, so können wir überall an seine Stelle die Gesamtkonzentration des Cuprosalzes setzen, und so erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung:

im Falle a) und c), wo die Zusammensetzung des komplexen Ions der Formel $CuCl.\bar{Cl}$ entspricht,

$$\frac{[\bar{Cl}]}{[\text{Cuprosalz}]} = \text{konst.},$$

im Falle b) und d), wo dem komplexen Ion die Konstitution

$$\begin{matrix} Cu - Cl.\bar{Cl} \\ | \qquad \ \ \bar{} \\ Cu - Cl\,Cl \end{matrix} \text{ zukommt,}$$

$$\frac{[Cl]^2}{[\text{Cuprosalz}]} = \text{konst.}$$

Wie wir sehen, können wir auch hier durch die Untersuchung des Gleichgewichtes nur über die Zusammensetzung der komplexen Verbindung, nicht aber über die Wertigkeit der Cuproionen Aufschlufs erhalten.

Die Ausführung der Versuche ist einfach. Reines Kupferchlorür (bezogen von Kahlbaum) wurde mit etwa 2fach normaler HCl, deren Konzentration genau bekannt war, in Stöpselflaschen bei konstanter Temperatur (15°) im Thermostaten durch 4 bis 5 Stunden geschüttelt. Die Flaschen waren zur Vermeidung von Oxydation durch Luftsauerstoff bis an den Rand mit der vorher ausgekochten HCl gefüllt und schlossen luftdicht. Nach einiger Zeit wurden sie geöffnet, aliquote Teile herauspipettiert und mit vorher genau gemessenen, ebenfalls ausgekochten, wechselnden Wassermengen verdünnt. Dabei fällt Kupferchlorür aus. Nachdem dasselbe im H-Strome absitzen gelassen worden war, wurde in der darüber stehenden klaren (ev. filtrierten) Lösung das Cuprosalz mit Permanganat titriert und auch der Gehalt an HCl nochmals kontrolliert. Bei dieser Arbeitsweise war ich sicher, das Gleichgewicht wirklich erhalten zu haben, da dasselbe nicht von unten, sondern von oben her erreicht war. — Aus der Thatsache allein, dafs mit Cu_2Cl_2 gesättigte Salzsäure beim Verdünnen mit Wasser festes Salz ausscheidet, kann man schliefsen, dafs keine Proportionalität bestehen kann zwischen $\bar{Cl}$-Konzentration (= bei verdünnter Lösung Gesamtgehalt HCl) und Cuprosalz.

Die folgende Tabelle giebt die erhaltenen Beobachtungen wieder. Die erste Kolumne enthält die Normalität der HCl, die

zweite die aus ihrem Dissoziationsgrad berechnete $\bar{Cl}$-Konzentration; zieht man von der letzteren den Gehalt an Cuprosalz (4. Kolumne) ab, so erhält man die Zahl der $\bar{Cl}$-Ionen, die im Gleichgewichte vorhanden ist (3. Kolumne). In den beiden letzten Rubriken finden sich die nach obigem berechneten Konstanten. Alle Angaben bezeichnen Mole pro Liter.

Konzentration HCl	Konzentration d. Cl-Ionen: [Cl]	$[\bar{Cl}]-[CuCl]$	Konzentration d. Kupferchlorürs: [CuCl]	$k=\frac{[\bar{Cl}]-[CuCl]}{\sqrt{[CuCl]}}$	$k'=\frac{[\bar{Cl}]-[CuCl]}{[CuCl]}$
0.0422	0.040	0.0389	0.0011	1.17	35.4
0.052	0.049	0.048	0.00134	1.31	35.8
0.063	0.059	0.058	0.00155	1.47	37.4
0.0928	0.085	0.081	0.00455	1.20	17.8
0.173	0.156	0.148	0.0077	1.69	19.2
0.204	0.182	0.172	0.0103	1.69	16.7
0.300	0.263	0.247	0.0162	1.94	15.2
0.438	0.375	0.353	0.0221	2.37	16.0
0.500	0.427	0.400	0.0270	2.43	14.8
0.530	0.452	0.425	0.0275	2.56	15.4
0.610	0.510	0.476	0.0337	2.59	14.2
0.988	0.777	0.710	0.0671	2.74	10.6
1.27	0.945	0.851	0.0937	2.78	9.1
1.33	1.00	0.904	0.0963	2.91	9.4
2.07	1.370	1.190	0.181	2.80	6.6

Wir sehen, daſs beide Zahlenreihen einen deutlichen Gang zeigen; während die k mit wachsendem Säuregehalte zunehmen, nehmen die k' ab. Bei höheren Konzentrationen (etwa von $^1/_2$ norm. HCl an) wird k ausgesprochen konstant, k' dagegen sehr deutlich inkonstant. Wir können aus diesem Verhalten schlieſsen, daſs neben dem Ion $\overset{=}{\underset{CuCl_2}{\overset{CuCl_2}{|}}}$ auch noch das einfache Ion $\bar{CuCl_2}$ vorhanden ist, das aus dem ersteren durch Dissoziation entsteht nach der Gleichung:

$$\overset{=}{Cu_2Cl_4} = 2\bar{CuCl_2}.$$

Dadurch würde sich der eigentümliche Verlauf der Zahlen erklären. Bei höherer Konzentration tritt diese Spaltung immer mehr

zurück und die Konstanz wird dadurch eine bessere. Es ist demnach das Kupfer innerhalb des komplexen Ions wenigstens in stärker sauren Lösungen gröfstenteils zweiwertig.

Wenn auch kein unmittelbarer Zusammenhang besteht zwischen dem Dampfe des Kupferchlorürs und seinem Verhalten in salzsaurer Lösung, so möge doch daran erinnert werden, dafs dem Kupferchlorürdampfe, wie aus seiner Dichte folgt, ebenfalls die Formel Cu_2Cl_2, und nicht CuCl zukommt.[1] — Die Entscheidung betreffs der Zusammensetzung der komplexen Verbindung läfst sich auch durch eine Gefrierpunktserniedrigung treffen. Denn lautet die Gleichung:

$$CuCl + \bar{Cl} = \overline{CuCl_2},$$

so bleibt die Molekülzahl ungeändert, während im Falle, dafs die Reaktion nach dem Schema verläuft:

$$Cu_2Cl_2 + 2\bar{Cl} = \bar{\bar{Cu_2Cl_4}}$$

für je ein sich auflösendes Mol Cu_2Cl_2 [= 198.1 g] ein g-Ion verschwindet. Wir müssen also in diesem Falle bei der Auflösung von Kupferchlorür in HCl nicht nur keine Gefrierpunktserniedrigung, sondern eine Gefrierpunktserhöhung erhalten.

Eine derartige Bestimmung, die Herr HAUSRATH in liebenswürdiger Bereitwilligkeit in dem von ihm konstruierten Apparate[2] in Gemeinschaft mit mir ausführte, ergab nachstehendes Resultat. Natürlich mufste wegen der leichten Oxydierbarkeit des Chlorürs in Wasserstoffatomsphäre gearbeitet werden.

Konzentration HCl	Konzentration des Kupferchlorürs [CuCl]	Beobachtete Gefrierpunktserhöhung	Theoretische Gefrierpunktserhöhung $= 1.84 \frac{[CuCl]}{2}$
0.9842	0.0047	0.0054°	0.0043°
	0.0131	0.0153°	0.0120°

Es findet thatsächlich eine Gefrierpunktserhöhung statt, und zwar ist die beobachtete in beiden Versuchen etwas höher als die theoretische. Dies dürfte wahrscheinlich darin seinen Grund haben,

[1] H. BILTZ und V. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 725.

[2] Vgl. die demnächst erscheinende Inauguraldissertation (Göttingen).

dafs aufser dem Ion $\overset{--}{Cu_2Cl_4}$ gewifs noch $\overset{-}{Cu_2Cl_4H}$ und wohl auch das neutrale Molekül $Cu_2Cl_4H_2$ in Lösung ist. Letzteres ist ja eine zweibasische Säure, deren erste Affinität wohl schwach ist. — Eine Spaltung des Doppelions $\overset{--}{Cu_2Cl_4}$ in einfache dürfte bei diesen tiefen Temperaturen (—3°) nur in sehr geringem Mafse stattfinden.

Über den Grad der Komplexität zwischen Cupro- und $\overset{-}{Cl}$-Ionen läfst sich quantitativ nichts aussagen, aber jedenfalls ist die Addition hier eine noch weitgehendere, als zwischen Cupro- und $\overset{--}{SO_4}$-Ionen; denn während eine salzsaure $CuCl_2$-Lösung sich beim Kochen mit Kupfer vollkommen entfärbt, tritt das Gleichgewicht zwischen Cupri- und Cuproionen in schwefelsaurer Lösung noch bei Blaufärbung ein. Die Konzentration der Cuproionen ist in salzsaurer Kupferchlorürlösung jedenfalls noch viel kleiner als in wässeriger — und CuCl ist in Wasser sogut wie unlöslich —, denn sie ist gleich dem Löslichkeitsprodukte, geteilt durch die erste (oder vielleicht sogar zweite) Potenz der $\overset{-}{Cl}$-Ionenkonzentration, die wegen der Gegenwart von freier Salzsäure selbstredend einen beträchtlichen Grad erreicht. Dem entsprechend beobachtete auch Bancroft[1] anläfslich seiner Messungen von Oxydations- und Reduktionsketten, dafs Wasser in Berührung mit Kupferchlorür eine gröfsere Reduktionskraft zeigte als HCl, in welcher Kupferchlorür gelöst war; die letztere ist eben eine an Cuproionen verdünntere Lösung.

Ähnlich wie Salzsäure, vermögen auch die meisten anderen Chloride sowohl der Alkalien als der alkalischen Erden als der Schwermetalle Kupferchlorür aufzulösen, wie dies ja nach der Ionentheorie auch der Fall sein mufs, da das Kation nicht weiter ins Spiel tritt. Interessant ist die Reaktion zwischen Cupri- und Cuprochlorid. Kocht man eine neutrale $CuCl_2$-Lösung mit Cu, so färbt sie sich alsbald tief-, fast undurchsichtig grün. Dies ist offenbar die Färbung des anfänglich entstehenden Cuprisalzes der Kupferchlorürwasserstoffsäure, also von $\overset{++}{Cu} \mid \overset{--}{Cu_2Cl_4}$. Setzt man HCl oder ein Alkalichlorid hinzu, so wird die Lösung bei fortgesetztem Kochen mit Kupfer allmählich farblos, unter Reduktion der $\overset{++}{Cu}$-Ionen und Bildung von $\overset{+}{H_2} \mid \overset{--}{Cu_2Cl_4}$ bezw. dessen Salzes $\overset{+}{Na_2} \mid \overset{--}{Cu_2Cl_4}$.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **10** (1892), 387.

5. Weitere Eigenschaften der Cuprosalze.

Denken wir uns ein in Wasser leicht lösliches Cuprosalz von regulärer Dissoziation, so kann sich ein solches Salz nach den früheren Darlegungen nicht im stabilen Zustande befinden, solange nicht die der Zahl der Cuproionen entsprechende Gleichgewichtskonzentration der Cupriionen vorhanden ist, das heifst, ein solches Salz müfste unter Abnahme der freien Energie soweit von selbst unter Abscheidung von Kupfer in Cuprisalz zerfallen, bis die Beziehung erfüllt ist:

$$\frac{[\overset{++}{\mathrm{Cu}}]}{[\overset{+}{\mathrm{Cu}} - \overset{+}{\mathrm{Cu}}]}, \text{ bezw. } \frac{[\overset{++}{\mathrm{Cu}}]}{[\overset{+}{\mathrm{Cu}}]^2} = k.$$

Dieses Verhalten teilt Kupfer mit den Salzen aller Metalle, die in mehreren Oxydationsstufen vorkommen können. Wie weit das Oxydulsalz zerfällt, hängt von der numerischen Gröfse der Gleichgewichtskonstanten k ab. Wie wir nun aus den Gleichgewichtsversuchen zwischen $CuSO_4$ und Cu_2SO_4 ersehen, hat k bei Kupfer einen ungemein hohen Wert, indem eine grofse Anzahl $\overset{++}{\mathrm{Cu}}$-Ionen sich schon mit einer sehr geringen Menge Cuproionen im Gleichgewichte befindet. Daraus folgt, dafs die freiwillige Zersetzung von Cuprosalz in Cuprisalz und Kupfer sehr weitgehend vor sich gehen mufs, dafs es also überhaupt keine Cuprisalzfreien, leicht löslichen, normal dissoziierten, reinen Cuprosalzlösungen geben kann. Da nun die blaue Färbung der $\overset{++}{\mathrm{Cu}}$-Ionen ein ziemlich sicherer analytischer Nachweis ihrer Gegenwart ist, so können wir sagen, dafs alle farblosen, also Cuprisalzfreien Cuprosalzlösungen entweder in Bezug auf Cuprosalz überhaupt sehr verdünnt sind (Lösungen schwer löslicher Salze) oder aber stark komplex sind, also jedenfalls die Cuproionen nur in ungeheuer geringer Konzentration enthalten. In der That sind von allen bekannten festen Cuprosalzen, die, gelöst, in Cuproion und Anion dissoziieren, kein einziges in Wasser leicht löslich, alle sind, praktisch genommen, vollkommen unlöslich, wie CuCl, CuBr, CuJ, CuCN, CuCNS, Cu_2O, Cu_2S u. s w. — Cupronitrat z. B., das aller Analogie nach sehr leicht löslich wäre, ist unbekannt und wohl auch nicht darstellbar. Denn seine gesättigte Lösung würde sofort in Cuprinitrat und Cu zerfallen, dadurch wäre Raum geschaffen für eine weitere Auflösung von festem

Cupronitrat, das wieder zerfallen würde u. s. w., das Cuprinitrat würde bald seine Löslichkeitsgrenze erreicht haben und ausfallen, und da jetzt die $\overset{++}{Cu}$-Konzentration nicht mehr erhöht werden kann, würde die Zersetzung des gesamten festen Cupronitrates bis zu dessen vollkommenem Aufbrauche vor sich gehen.

Auch die Unmöglichkeit, festes Cu_2SO_4 aus wässeriger Lösung darzustellen, ist auf diese Weise zu erklären. Allgemein gilt folgende Beziehung:

Festes Cupri- und festes Cuprosalz können bei Gegenwart von Kupfer bei einer bestimmten Temperatur nur in dem singulären Falle im Gleichgewichte sein, wenn

$$\frac{L_1}{L_2} = k,$$

wenn L_1 das Löslichkeitsprodukt des Cuprisalzes, L_2 das des Cuprosalzes und k die Gleichgewichtskonstante zwischen Cupri- und Cuproionen bedeutet, alle Gröfsen bezogen auf die betreffende Temperatur. Denn es ist:

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]\cdot\left[\overset{-}{A}\right]^2}{\left[\overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu}\right]\left[\overset{-}{A}\right]^2}, \text{ bezw. } \frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]\left[\overset{--}{A}\right]}{\left[\overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu}\right]\left[\overset{--}{A}\right]} = \frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]}{\left[\overset{+}{Cu} - \overset{+}{Cu}\right]}$$ [1]

($\overset{-}{A}$ bezw. $\overset{--}{A}$ sind die Symbole für ein ein- resp. zweiwertiges Anion).

Ist $\frac{L_1}{L_2} > k$, so geht das Oxydsalz bei Behandlung seiner gesättigten Lösung mit Kupfer in die feste Oxydulverbindung über, solange es als Bodenkörper vorhanden ist. Ist umgekehrt $\frac{L_1}{L_2} < k$, so ist die entsprechende Cuproverbindung in fester Form nicht existenzfähig. Sie würde sofort von selbst in festes Cuprisalz und Kupfer zerfallen.

Da nun, wie ich mich überzeugte, bei verschiedenen Temperaturen auch in dauernd gesättigter $CuSO_4$-Lösung das Gleichgewicht zwischen $\overset{++}{Cu}$- und Cuproionen erreichbar ist — ich kam

---

[1] Ist Kupfer als Cuproion nicht zwei-, sondern einwertig, so gilt die Beziehung: $\frac{L_1}{L_2^2} = k$, bezw. $\frac{L_1}{L_2} = k$, je nachdem es sich um ein binäres oder ternäres Cuprosalz handelt.

zu einer Gewichtskonstanz des sich lösenden Kupferstabes —, so folgt daraus mit Notwendigkeit, daſs festes Cu_2SO_4 bei den entsprechenden Temperaturen, also wohl überhaupt im Bereiche der wässerigen Lösungen nicht existieren kann; es würde spontan unter Ausscheidung von metallischem Kupfer in festes Kupfervitriol übergehen.

Selbstverständlich gilt die nämliche Beziehung für alle Metalle, die in zwei Oxydationsstufen vorkommen können. Das Oxydulsalz ist in fester Form stets dann nicht darstellbar, wenn es ein Gleichgewicht giebt zwischen der gesättigten Oxydsalzlösung, dem Metalle und seinen Metalloionen.

Der Nachweis, daſs alle farblosen Lösungen, die Cuprosalz in irgend beträchtlichen Mengen enthalten, in Bezug auf das Cuproion komplex sind, kann in den meisten Fällen auf rein chemischem Wege erbracht werden. Das Verhalten der Chloride gegenüber Kupferchlorür wurde schon oben ausführlich dargelegt. — Daſs in der cyankalischen Lösung von CuCN das Kupfer komplex ist, ersieht man einerseits aus der leichten Löslichkeit des CuCN in KCN, andererseits ist die Unmöglichkeit der Fällung solcher Lösungen durch H_2S, trotzdem Cu_2S ganz ungemein schwer löslich ist, ein sehr augenfälliger Beweis dafür. Hier bildet sich wahrscheinlich das Ion $\overline{CuCy_2}$, analog $\overline{AgCy_2}$. Schwefelsaure $CuSO_4$-Lösung, mit $Na_2S_2O_3$ versetzt, geht unter Entfärbung in unterschwefligsaures Kupferoxydul über; daſs wir es auch hier mit komplexen Ionen zu thun haben — wahrscheinlich $\overline{CuS_2O_3}$ — darf man wohl mit einiger Sicherheit aus der Analogie schliefsen, die im allgemeinen zwischen Cupro- und Silberionen herrscht. Auch durch schwefelige Säure wird $CuSO_4$ fast vollkommen entfärbt; die Löslichkeit fast aller schwerlöslichen Cuprosalze in NH_3 spricht deutlich für die Bildung komplexer Ionen, doch läſst sich hier über deren Zusammensetzung von vornherein nichts aussagen.

Von diesem Gesichtspunkte aus dürfte auch wohl eine sichere Entscheidung betreffs der Farbe der Cuproionen nicht zu treffen sein.

Eine recht interessante Anwendung des Gleichgewichtes zwischen Cupri- und Cuproionen bei Gegenwart des Metalloids als Bodenkörpers liefert die Gleichgewichtsbetrachtung zwischen Kupferjodid und Kupferjodür. Bekanntlich fällt KJ in einer $CuSO_4$-Lösung das Kupfer als Kupferjodür unter Abscheidung von Jod. Die Reaktion ist keine vollständige; sie verläuft nach dem Schema:

$$CuJ_2 = CuJ + J$$

oder richtiger

$$\overset{++}{Cu} + \overset{-}{J} \rightleftarrows \overset{+}{Cu} + J.$$

Es findet hier also eine Entladung von Cupri- zu Cuproion bei gleichzeitiger Entladung eines Jodions statt. Die Bedingung für ein derartiges Gleichgewicht (CuJ ist Bodenkörper) ist bereits im theoretischen Teile abgeleitet worden: es mufs die Arbeit der Ausscheidung eines $\overset{++}{Cu}$-Ions und zweier $\overset{-}{J}$-Ionen gleich sein der maximalen Arbeit bei Zerlegung eines Moles CuJ in seine Bestandteile, also gleich dessen negativer freien Bildungsenergie. Bezeichnen wir diese mit E, ferner mit C_{Cu} die Lösungstension des Cuprikupfers, mit C_J die des Jodes, mit c die Konzentration der $\overset{++}{Cu}$-Ionen im Gleichgewicht, so lautet die Formel:

$$RT \ln \frac{C_{Cu}}{c} + 2RT \ln \frac{C_J}{2c} = -E.$$

Man kann so aus dem analytisch leicht zugänglichen Gleichgewichte zwischen Jodür und Jodid die freie Bildungsenergie des Jodürs berechnen. Setzen wir umgekehrt E nach der THOMSON'schen Regel gleich der Wärmetönung, d. i. in Volt ausgedrückt gleich 0.71 Volt, so erhalten wir für die Gleichgewichtskonzentration der Cupriionen

$$c = 8.5 \cdot 10^{-3},$$

während CARNEGGIE[1] für die höchst erreichbare CuJ_2-Konzentration beim Schütteln von CuJ mit Jod bei 80° C.

$$c = 26.10^{-3}$$

findet.

Wenn man bedenkt, dafs die berechnete Zahl sich der Ableitung nach nur auf die Ionenkonzentration bezieht und CuJ_2 sicherlich schwach dissoziiert ist, aufserdem für Zimmertemperatur gilt, während CARNEGGIE bei 80° gearbeitet hat, zwei Faktoren, welche den experimentell gefundenen Wert beträchtlich herabsetzen, so ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nicht besser zu erwarten.

Die gefundene Konzentration stellt gleichzeitig den Gehalt der an CuJ_2 „gesättigten" Lösung vor; dafs verdünnte CuJ_2-Lösungen

[1] *Chem. News* 59, 57.

bei Gegenwart von Jod ein Lösungsmittel für CuJ sind, ist unmittelbar ersichtlich.

Führen wir die entsprechende Rechnung bei $CuBr_2$ und $CuCl_2$ durch, so findet man, dafs das erstere bei einer $\overset{++}{Cu}$-Ionen-Konzentration von $10^{1 \cdot 2}$, letzteres bei einer 10^4-fachen Normalität in das bezügliche Cuprohaloid zerfallen würde. Da überdies diese Zahlen sicher zu klein sind, weil die freie Bildungsenergie hier kleiner ist, als die Abnahme der Gesamtenergie, so sehen wir, dafs die Zersetzung sowohl bei $CuBr_2$ als auch insbesondere bei $CuCl_2$ ungemein weit unterhalb ihrem Sättigungspunkte stattfände, dafs also beide Haloide in Lösung wie in fester Form sehr beständig sein müssen; dies trifft ja auch thatsächlich zu.

Vom Standpunkte des Gleichgewichtes erhalten auch die eigentümlichen Verhältnisse bei der Fällung einer Cuprisalzlösung mit H_2S ihre Klärung. Es entsteht hierbei nicht CuS, sondern neben S, der durch Behandlung des Niederschlages mit Na_2S nachgewiesen werden kann, ein Gemenge von CuS und Cu_2S, ungefähr von der Zusammensetzung $2CuS.Cu_2S$. Dafs Metallisulfide im allgemeinen leicht in schwerlösliches Metallosulfid und S zerfallen (wie dies ja auch bei Ferrisulfid eintritt), hat darin seinen Grund, dafs die Haftintensität des Schwefels sehr gering, vielleicht sogar negativ ist.[1] Hier liegt jedoch aufserdem noch der interessante Fall vor, dafs beide Sulfide gemeinsam ausfallen. — Ist k die Affinitätskonstante der Reaktion

$$2\overset{++}{Cu} + \overset{--}{S} = 2\overset{+}{Cu} + S,^{2}$$

demnach

$$k = \frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]^2 \cdot \left[\overset{--}{S}\right]}{\left[\overset{+}{Cu}\right]^2} = \frac{\left[\overset{++}{Cu}\right]^2 \cdot \left[\overset{--}{S}\right]^2}{\left[\overset{+}{Cu}\right]^2 \cdot \left[\overset{--}{S}\right]},$$

so besteht hier die eigentümliche Beziehung:

$$k = \frac{(\text{Löslichkeitsprodukt von CuS})^2}{\text{Löslichkeitsprodukt von Cu}_2\text{S}}.$$

Denn dies ist die Bedingung dafür, dafs CuS und Cu_2S gleichzeitig Bodenkörper sind. Beide Sulfide sind mithin in fester Form

[1] Bodländer, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 64.

[2] Zweiwertigkeit der Cuproionen ändert nichts an der Schlufsgleichung.

mit einander im Gleichgewichte, und demgemäfs mufs auch ihre freie Bildungsenergie gleich sein. Dies steht in Übereinstimmung mit den von THOMSEN[1] gemessenen thermochemischen Daten. Während die Bildung des Gemisches $2CuS.Cu_2S$ aus den Elementen eine Wärmetönung von 38.9 Cal. giebt, ist die Bildungswärme von Cu_2S 20.2 Cal. Hieraus folgt:

$$2Cu_2S + S = 2CuS.Cu_2S - 1.5 \text{ Cal.},$$

welche Reaktion demnach mit der nur geringen Wärmetönung von 1.5 Cal. vor sich geht. „Es ist daher", schliefst schon THOMSEN „die Affinität des Schwefels zum Kupfer bei Bildung der Verbindung Cu_2S befriedigt, so dafs eine weitere Aufnahme von Schwefel ohne namhafte Wärmetönung erfolgt."[2]

Zum Schlusse dieses Abschnittes möchte ich noch die der Bildung von CuJ ganz analoge Bildung von CuCy erwähnen beim Zusatz von CyK zu einer Cuprisalzlösung. Da in der Gleichung

$$\overset{++}{Cu} + \overset{-}{Cy} = \overset{+}{Cu} + Cy$$

die $\overset{+}{Cu}$-Ionen durch das Cyankalium ungemein weitgehend weggefangen werden, so mufs die Reaktion, soll Gleichgewicht eintreten, so gut wie quantitativ von links nach rechts verlaufen. So entsteht nicht, wie erwartet werden sollte, $CuCy_2$, sondern analytisch ausschliefslich des Cyanür unter Entbindung von Cyangas.

6. Stellung des Cuprokupfers in der Spannungsreihe der Elemente.

Aus den bisherigen Betrachtungen läfst sich ein Schlufs ziehen auf die Stellung des Kupfers in der Spannungsreihe der Elemente, insofern es Cuproionen zu entsenden vermag. Da, wie wir oben sahen, mit einer normalen $CuSO_4$-Lösung bei 25° eine etwa 0.0064 normale Cuprosalzlösung im Gleichgewichte ist, und letztere, wie sich aus den elektrolytischen Versuchen ergiebt, stark komplex ist, so ist jedenfalls die Konzentration der Cuproionen im Gleichgewichte um viele Zehnerpotenzen geringer als die der Cupriionen. Da im Gleichgewicht nun die Zersetzungsspannung der beiden Ionenarten gleich ist, so folgt daraus, dafs die Lösungstension des Cupro-

[1] *Journ. prakt. Chem.* **19** (1879), 4.

[2] *Ber. deutsch chem. Ges.* **11** (1878), 2043.

kupfers kleiner, und zwar beträchtlich kleiner ist, als die des Cuprikupfers. Ersteres ist daher ein weit edleres Metall als letzteres. Cuprokupfer rückt in der Spannungsreihe dem Silber nahe, ja es ist nicht ausgeschlossen, dafs es letzteres noch überschreitet. Es liegen also hier die Verhältnisse ganz ähnlich, wie sie HITTORF[1] bei Chrom gefunden hat, nur dafs bei Chrom eigentümlicherweise bald die eine, bald nur die andere Lösungstension zur Wirksamkeit kommt. Würde es gelingen, die Fähigkeit des Kupfers, $\overset{++}{Cu}$-Ionen zu entsenden, zu unterdrücken, so wäre Kupfer ein ausgezeichnetes Edelmetall.

Dafs es dem Silber nahesteht, erkennen wir auch an der grofsen Zahl ähnlicher und sich analog verhaltender Verbindungen, sowie aus ihrer gemeinschaftlichen Neigung, komplexe Salze zu bilden. Nur ist durchgehends diese Neigung bei Kupfer viel ausgeprägter als bei Silber. Sowie das Cuproion sich mit $\overset{--}{SO_4}$-, $\overset{-}{Cl}$-, $\overset{-}{Br}$-, $\overset{--}{S_2O_3}$- etc. Ionen zu komplexen Aggregaten vereinigt, so auch das Silberion, aber stets in geringerem Mafse. Auf die Löslichkeit des Ag_2SO_4 in H_2SO_4 habe ich schon früher hingewiesen; auch AgCl und AgBr sind in HCl bezw. HBr löslich, aber nur in konzentrierter. Wie weitgehend hingegen $\overset{-}{Cl}$- und $\overset{-}{Br}$-Ionen vom Cuproion addiert werden, erkennt man auch daraus, dafs Kupfer in konz. HCl bei höherer Temperatur zu einem Wasserstoff entwickelnden Metalle wird,[2] indem es sich unter Bildung von CuCl auflöst; ebenso verhält es sich auch in Bromwasserstoffsäure bei Gegenwart von Platin.[3] Diese Beispiele für den qualitativen Unterschied zwischen Cupro- und Silberion, lassen sich noch vermehren; so fällt z. B. H_2S aus einer Kupfercyanürlösung das Kupfer nicht, wohl aber aus einer Silbercyanidlösung das Silber, obwohl Cu_2S aller Wahrscheinlichkeit nach noch unlöslicher ist als Ag_2S u. s. w. Aus dieser gröfseren Vorliebe, komplexe Ionen zu bilden, könnte vielleicht geradezu, auf Grund der Darlegungen von ABEGG und BODLÄNDER,[4]

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 25 (1898), 729. — Ebendaselbst 30 (1899), 481.

[2] LÖWE, *Zeitschr. analyt. Chem.* 4 (1865), 361.

[3] THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen III. 319. Es ist hier übrigens eine interessante Folge der Konzentrations- und Dissoziationsverhältnisse, dafs praktisch die gesamte Menge H gerade durch das edlere „Cuprokupfer" ausgefällt wird, während das dem Wasserstoff näher stehende „Cuprikupfer" ihn nicht würde in Freiheit setzen können.

[4] l. c.

geschlossen werden, dafs das Cuproion schwächer (edler) ist als selbst das Silberion, wie denn schon andererseits allein der grofse Unterschied in der Ionenlöslichkeit von z. B. $CuCl_2$ gegenüber CuCl den grofsen Unterschied in der Stärke der beiden Ionenarten desselben Metalles wahrscheinlich macht.[1]

III. Kapitel.

Untersuchungen über das Kupfervoltameter.

Eines der Hauptergebnisse der beiden Arbeiten, die Foerster und Seidel[2] und Foerster[3] über die Elektrolyse von $CuSO_4$-Lösungen unternahmen, war die Erkenntnis, dafs in saurer Lösung und bei geringen Stromdichten die an der Kathode ausgeschiedene Kupfermenge weit hinter jener zurückbleibt, die bei Annahme von Zweiwertigkeit des Kupfers nach dem Faraday'schen Gesetze erwartet werden sollte. Es zeigte sich das Kupfervoltameter für schwache Ströme als ein sehr ungenaues, ja kaum brauchbares Mefsinstrument, dessen Unregelmäfsigkeiten sich wohl durch Vorschriften, wie sie teils von Foerster, teils schon früher von Oettel[4] gegeben wurden, erheblich einschränken, nicht aber gänzlich beseitigen lassen. Die Ursache dieser Abweichungen ist bekannt. Da, wie wir oben gesehen haben, sauere Kupfersulfatlösungen beträchtliche Mengen Kupfer unter Bildung von Cuprosalz aufzulösen vermögen, so ist der Gewichtsverlust an der Kathode durch freiwillige Auflösung des Elektrodenkupfers während der Elektrolyse hervorgerufen. Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn das Kupfervoltameter mit einer Kupfervitriollösung beschickt wird, die bereits vorher mit Cu_2SO_4 durch Behandlung mit Kupfer bis zum Gleichgewichte gesättigt wurde, in der also unter sonst unveränderten Verhältnissen keine spontane Lösung von Kupfer mehr möglich ist.

---

[1] Die von Bodländer (*Zeitschr. phys. Chem.* **27** [1898], 55), aus der Bildungswärme abgeleiteten Löslichkeiten der Cuprosalze müssen natürlich durchgehends noch weit niedriger ausfallen, wenn man nicht mit der Lösungstension des Cuprikupfers, sondern mit der des Cuprokupfers rechnen würde. Letztere ist allerdings zahlenmäfsig nicht bekannt.

[2] *Z. anorg. Chem.* **14** (1897), 106.

[3] *Zeitschr. Elektrochem.* **3** (1897), 479. 493.

[4] *Chem. Zeitg.* **17**, 543 u. 577.

Die Theorie der Elektrolyse von Gleichgewichtsgemischen, wie sie von NERNST[1] auf Grund thermodynamischer Erwägungen gegeben wurde, verlangt, wie schon auseinandergesetzt wurde, daſs sich in unserem Falle die Ionen im Verhältnisse ihrer Konzentrationen abscheiden. Nun ergaben die bereits mitgeteilten Elektrolysen, die bei höheren Stromdichten unternommen waren, Werte, die praktisch so gut wie vollkommen mit jenen übereinstimmen, die man erhält, wenn man ausschlieſsliche Abscheidung von $\overset{++}{Cu}$-Ionen annimmt. (Dieser Wert soll im folgenden mit „normal" bezeichnet werden.) Wir schlossen daraus, daſs die Cuproionen in derartigen Lösungen nur in sehr geringer Anzahl vorhanden, also gröſstenteils komplex sind, eine Schluſsweise, die noch durch viele Analogien bekräftigt werden konnte. Da die NERNST'sche Theorie, wie alle ähnlichen Theorien, am exaktesten für den idealen Grenzfall unendlich kleiner Stromdichten gilt, weil dann keine Konzentrationsverschiebungen infolge Stromdurchganges eintreten, und wir in der ganzen Zelle wohldefinierte Verhältnisse haben, so waren bei kleinen Stromdichten umso eher die bei hohen gewonnenen Resultate zu erwarten, das heiſst, in einem Kupfervoltameter, in dessen Elektrolyt sich Cupri- und Cuproionen im Gleichgewichte befinden, sollte bei allen Stromdichten die Kathode jene Zunahme, die Anode jene Abnahme zeigen, die man erhalten würde, wenn es gar keine Oxydulform des Kupfers gäbe. — Die folgenden Versuche werden darthun, daſs dies nun allerdings offenbar infolge störender Nebenreaktionen im allgemeinen nicht der Fall ist; die besonderen Bedingungen, unter denen die theoretischen Zahlen wenigstens sehr angenähert zutreffen, sollen anschlieſsend erörtert werden.

Versuchsanordnung.

Während der Elektrolyse derartiger Gleichgewichtslösungen müssen, da ja das Gleichgewicht erhalten bleiben soll, dieselben Verhältnisse vorwalten, wie zu dessen Bestimmung selbst, und zwar:

1. Zur Vermeidung der Hydrolyse des Cu_2SO_4 muſs in saurer Lösung gearbeitet werden, wie denn ja auch für praktische Strommessungen der Elektrolyt im Voltameter schwefelsauer gemacht wird;

2. sorgfältiger Abschluſs von Luftsauerstoff, zur Vermeidung der Oxydation des Cuprosalzes;

---

[1] l. c.

3. konstante Temperatur während der Elektrolyse wegen der grofsen Abhängigkeit der Kupferlöslichkeit von der Temperatur.

Danach ergaben sich die Versuchsbedingungen. Als Voltametergefäfse dienten dickwandige Bechergläser, die mit Kautschukpfropfen luftdicht verschlossen waren. Figur 2 zeigt schematisch die Anordnung.

Sämtliche Gefäfse wurden mit Wasserstoff durchspült, der auf dieselbe Art erzeugt und gereinigt war, wie bei den früheren Versuchen. Als Elektroden diente reinstes elektrolytisches Kupferblech, bezogen von Kahlbaum. Die Anode *a* wurde in Form eines Kupferstabes gleich zu Anfang der Versuchsreihe in die Flüssigkeit eingesenkt und diente gleichzeitig vor Beginn der Elektrolyse als Bodenkörper zur Bildung von Cu_2SO_4. Sie war daher nicht gewogen. Die Kathode *K*, in Gestalt einer halb cylinderförmigen Kupferplatte, tauchte während der Herstellung des Gleichgewichtes nicht in den Elektrolyten, zur Vermeidung von Gewichtsverlust durch Auflösung, sondern blieb in dem weiten Rohre *A*, das luftdicht durch einen durchlochten Kautschuk *S* verschlossen war.

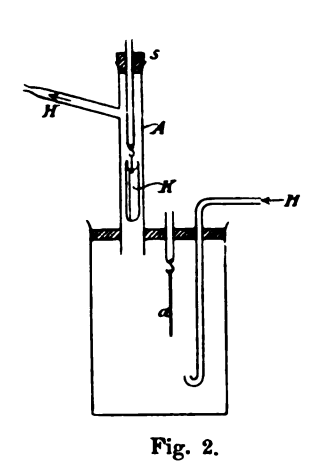


Fig. 2.

Dadurch, dafs der Wasserstoff durch das Rohr *A* und dessen Ansatz entwich, war die Kathode während der Gleichgewichtseinstellung stets von Wasserstoff umspült. — Die Kathode wurde zuerst gewaschen, im erhitzten H-Strome vollständig reduziert, gewogen, und dann unmittelbar in das bereits fertig zusammengestellte und von H durchströmte Gefäfs in der angegebenen Weise gesenkt. Anode und Kathode waren bei diesen und allen folgenden Versuchen an einer Stelle durchbohrt. Ein dünner Kupferstreifen von reinem Cu reichte einerseits mit einem Häckchen in dieses Loch, andererseits mit seinem oberen Ende in die Öse eines Platindrahtes, der in ein Glasrohr eingeschmolzen war, welch letzteres teilweise mit Quecksilber gefüllt war. So war bei der Stromzuführung jede Lötung und jede Verwendung anderen Metalles aufser Cu und Pt vermieden.

Der Kontakt erwies sich als ein guter. Das Glasrohr, an dem die Kathode befestigt war, konnte luftdicht durch Verschiebung in dem Kautschukpfropfen *S* gehoben und gesenkt werden; so konnte man nach Erreichung des Gleichgewichtes die Kathode in die Flüssigkeit tauchen, unter Vermeidung jedes Luftzutrittes. — Eine Anzahl solcher Kupfervoltameter waren hinter einander geschaltet. Der Strom, von einem Akkumulator geliefert, war durch einen Widerstand reguliert, passierte hierauf zur Bestimmung der Stromdichte ein Milliampèremeter, sodann ein Silbervoltameter, das als Meſsinstrument diente, und das während des Stromdurchganges sorgfältig bedeckt und vor Verunreinigungen geschützt war. — War der Versuch beendet, so wurde die $AgNO_3$-Lösung mit einer kleinen Pipette behutsam abgehoben, das abgeschiedene Silber durch Zu- und Abpipettieren von heiſsem Wasser bis zum Verschwinden jeder Silberreaktion gewaschen, und der Tiegel dann bei 100° getrocknet. Auf diese Weise wurde jeder Silberverlust vermieden. Der als Anode dienende Silberstab war mit Filtrierpapier umwickelt, als Elektrolyt diente eine etwa 20 %ige neutrale Lösung von reinstem $AgNO_3$. — Die Kupferbleche wurden nach Beendigung der Elektrolyse mit Wasser und Alkohol gewaschen, im H-Strome unter Erwärmen reduziert und sofort darauf gewogen. — Um vor Temperaturschwankungen während der oft langen Dauer eines Versuches sicher zu sein, wurden sämtliche Gefäſse innerhalb eines groſsen Thermostaten aufgestellt.

Versuchsergebnisse.

Ich möchte an dieser Stelle darauf hinweisen, daſs überall dort, wo beide Ionenarten desselben Metalles im Gleichgewichte in meſsbarem Betrage vorhanden sind, die Elektrolyse derartiger Lösungen uns nach der Nernst'schen Theorie unmittelbar Aufschluſs zu geben vermag über die Wertigkeit des Metalloions. Denn ist — um ein Beispiel anzuführen — das Merkuroion zweiwertig, so muſs, sofern die gleiche Zahl Coulombs eine Zelle passiert, die mit einer im Gleichgewichte sich befindlichen Merkuri-Merkurolösung beschickt ist, die Gesamtmenge ausgeschiedenen Quecksilbers stets dieselbe sein, unabhängig von der Konzentration des Merkurisalzes im Elektrolyten, weil eben das Verhältnis der sich abscheidenden $\overset{++}{Hg}$- zu $\overset{+}{Hg} - \overset{+}{Hg}$-Ionen konstant ist. Ist hingegen das Merkuroion einwertig, so wird, wie leicht ersichtlich, das Verhältnis der heraus-

elektrolysierten $\overset{++}{Hg}$- zu $\overset{+}{Hg}$-Ionen proportional der Konzentration der $\overset{+}{Hg}$-Ionen oder, was dasselbe ist, proportional $\sqrt{[\overset{++}{Hg}\text{-Ionen}]}$ zu nehmen; das heifst: bei steigendem Gehalte an Merkurisalz nimmt die Gesamtmenge des ausgeschiedenen Quecksilbers ab. — Es ist also dies unter Umständen ein Weg zur Ermittelung der Wertigkeit von Ionen.

Die folgende Versuchsreihe wurde mit sechs hintereinander geschalteten Voltametern angestellt. Die Elektrolyse wurde erst begonnen, nachdem die Lösungen durch 36 Stunden im Thermostaten bei 25° mit Cu in inniger Berührung gestanden waren. Die Mischung der Flüssigkeit besorgte der durchgeleitete Wasserstoff.

Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Stromdichte an der Kathode: 0.01 $\frac{\text{Amp}}{\text{dm}^2}$; Strom: 0.002 Amp.

Elektrodenfläche: ca. 20 cm^2.

Dauer der Elektrolyse: ca. 4 Stunden.

Abgeschiedenes Silber: 0.0265 g.

Konzentration $CuSO_4$	„Normales" Kupfer in mg	Abgeschiedenes Kupfer in mg
0.00255		7.6
0.0103		7.0
0.0501	7.8	7.2
0.102		6.3
0.505		5.6
0.9907		4.4

Wir ersehen aus dieser Zusammenstellung das höchst eigentümliche Resultat, dafs trotz der Anwesenheit von Cuproionen sich überall weniger Cu abscheidet, als wenn nur $\overset{++}{Cu}$-Ionen vorhanden wären, und zwar in der verdünntesten Lösung am meisten, aber auch hier etwas weniger, als der normale Wert beträgt. Mit wachsender Konzentration nimmt das Kupfergewicht ab und erreicht in einer normalen $CuSO_4$-Lösung nur mehr 56.4 % des theoretischen.

Die Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung schien zuerst in der Vermutung zu liegen, dafs bei Beginn der Elektrolyse das Gleichgewicht noch nicht erreicht war. Dann hätten wir ähnliche Verhältnisse, wie jene, unter denen FOERSTER gearbeitet hat, nämlich die Möglichkeit der Wiederauflösung des durch den Strom nach dem FARADAY'schen Gesetze niedergeschlagenen Kupfers, und so müfsten durch diese sekundäre Reaktion die theoretischen Zahlen entstellt werden. Oder es könnten auch, wie FOERSTER nach Analogie der primären Wasser — und ähnlicher Zersetzungen eher annimmt, im Falle, dafs der Elektrolyt an Cuproionen noch nicht gesättigt ist, letztere primär entstehen, indem an der Kathode die Cupriionen direkt zu Cuproionen abgeladen würden. Dafs die chemische Auflösung des Kupfers während der Elektrolyse rascher vor sich geht, als ohne diese durch blofse Berührung des Kupfers mit der Flüssigkeit, spricht nicht notwendig zu Gunsten der zweiten Auffassung; denn dieses Verhalten läfst sich wohl ungezwungen dadurch erklären, dafs sich bei der Elektrolyse Cu im status nascendi befindet, und dafs andererseits das fein abgeschiedene Kupfer dem Elektrolyten eine grofse Oberfläche darbietet.

Es mufste also Sorge getragen werden, in unzweifelhaften Gleichgewichtslösungen zu arbeiten. Die früheren Versuche zeigten hierzu den Weg. Das Gleichgewicht mufs von oben, nicht von unten erreicht werden. Nach der vollkommenen Zusammenstellung des ganzen Apparates wurde der Thermostat, in dem sich die Gefäfse befanden, auf etwa 70—80° erhitzt und ungefähr 10 Stunden bei dieser Temperatur erhalten; dann wurde er durch Nachfliefsenlassen kalten Wassers auf 25° abgekühlt, wieder einige Stunden bei dieser Temperatur belassen, und dann erst wurde die Elektrolyse begonnen. Bei 80° löste sich mehr Cu, als dem Gleichgewichte bei 25° entspricht, und ich war so, indem in allen Gefäfsen Cu auskrystallisierte, sicher, in relativ kurzer Zeit das Gleichgewicht erlangt zu haben. — Die übrigen Versuchsbedingungen blieben ungeändert.

Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Stromdichte an der Kathode: 0.01 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$; Strom: 0.0019 A.

Elektrodenfläche: ca. 20 cm^2;

Dauer der Elektrolyse: 112 Stunden;

Abgeschiedenes Silber: 0.8632 g.

Konzentration $CuSO_4$	„Normales" Kupfer in g	Abgeschiedenes Kupfer in g
0.00255	0.2543	0.2540
0.0100		0.2512
0.0501		0.2472
0.102		0.2447
0.500		0.2433
0.9907		0.2385

Es zeigen sich also hier wieder ganz dieselben Erscheinungen wie in der ersten Versuchsreihe. Es wurde überall weniger abgeschieden, als dem Cuprikupfer entspricht, am wenigsten in der konzentriertesten, am meisten in der verdünntesten Lösung, wo auch diesmal der normale Wert fast erreicht ist. Der Gang der Zahlen ist von da an ein ununterbrochen fallender.

Als Erklärung für diese eigentümliche Nichtübereinstimmung mit der Theorie lag zunächst die Annahme einer Diffusion von Anode zu Kathode nahe. Die Möglichkeit einer solchen war umsomehr gegeben, als sie noch durch die mechanische Bewegung, die der stets durchgeleitete Wasserstoff erzeugte, begünstigt werden konnte. Es wäre denkbar, dafs an der Anode Cuproionen zu Cupriionen aufgeladen würden, diese zur Kathode hindiffundierten und dort wieder zu Cuproinen abgeladen würden. Beobachtete ja auch Foerster, allerdings in $CuSO_4$-Lösungen, die vorher in keiner Weise mit Kupfer behandelt waren, dafs man, sofern Anode und Kathode durch eine poröse Scheidewand getrennt sind, stets gröfsere Gewichtszunahmen der Kathode erhält, als ohne diese, und zwar bis zu Stromdichten von etwa 0.05 Amp. pro dm^2 ungefähr den normalen Wert; bei noch geringeren Dichten ergeben sich allerdings prozentuell nicht unerhebliche Abweichungen.

Er schlägt daher vor, für praktische Strommessungen thatsächlich die Elektroden zu trennen. Die Bedeutung dieser Trennung liegt nach Foerster darin, dafs die Cuproionen infolge der Scheidewand verhindert werden, zur Anode zu diffundieren, wo sie zu $\overset{++}{Cu}$-Ionen oxydiert würden, wodurch gerade das einträte, was durch das Arbeiten im Wasserstoffstrome verhindert werden soll. So plausibel diese Erklärung auch zu sein scheint, so ist doch zu beachten, dafs an der Anode jedenfalls Cuproionen vorhanden sind, infolge freiwilliger chemischer Auflösung des Anodenkupfers. Bei ungehinderter Diffusion

wäre es insofern möglich, dafs der Strom ohne Gewichtsvermehrung der Kathode die Zelle passiert, als er an der Anode unausgesetzt Cuproionen zu Cupriionen aufladen könnte, während an der Kathode der entgegengesetzte Vorgang eintritt. Ist jedoch Anode von Kathode getrennt, so kann, sobald der Kathodenraum durch Auflösung von Kupfer an Cuproionen gesättigt ist, wegen der gehinderten oder erschwerten Kommunikation zum Anodenraum keine derartige Bildung von Cuproionen und daher auch kein Stromdurchgang ohne Kupferabscheidung eintreten.

Um nicht nur die Kathode, sondern auch die Anode wägen zu können, wurde als Lösungskupfer ein eigener Kupferstab verwendet, während das als Anode dienende Kupferblech, von gleichen Dimensionen wie die Kathode, sich gleich dieser während der Gleichgewichtseinstellung in einer zweiten weiten, von Wasserstoff durchspülten Glasröhre befand und erst unmittelbar vor Beginn der Elektrolyse in die Flüssigkeit eingesenkt wurde. — Die Trennung der Elektroden erfolgte durch eine poröse Tonzelle. Sowohl der Raum aufserhalb als innerhalb derselben war vorher mit Cuprosulfat gesättigt worden, wie stets, durch erhitzen und abkühlen lassen auf konstante Temperatur (20°).

Die Resultate dieser Elektrolyse waren folgende:

$CuSO_4$: 0.05 normal; Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Stromdichte: 0.008 Amp. pro dm²; Strom: 0.0007 Amp.;

Dauer der Elektrolyse: 18 Stunden.

Ausgeschiedenes Silber: 0.0517 g.

„Normales“ Kupfer in g	Zunahme der Kathode in g	Abnahme der Anode in g
0.0152	0.0143	0.0146

Es hat sich also hier ebenfalls zu wenig Kupfer abgeschieden; die Differenz beträgt allerdings nur 0.0009 g, liegt aber wohl schon aufserhalb der Versuchsfehler. Jedenfalls sehen wir aber, dafs, entsprechend den Foerster'schen Versuchen, auch in mit Cuprosalz gesättigten Elektrolyten die Scheidung der Elektroden in diesem Sinne günstig wirkt, dafs dadurch die abgeschiedene Kupfermenge

vergröſsert wird, ohne jedoch — bei geringen Stromdichten — den theoretischen Wert zu erreichen. Es liegt hier demnach ein quantitativer, nicht aber qualitativer Unterschied in den Resultaten vor, Diffusion allein kann also nicht die Ursache der erhaltenen Ergebnisse sein.

Diese konnten immerhin auch dadurch hervorgerufen sein, daſs durch die infolge des Stromes eintretenden Konzentrationsänderungen das Gleichgewicht an der Kathode verschoben wird, so daſs in nächster Nähe der Elektrode — und nur diese kommt in Betracht — die Lösung an $CuSO_4$ konzentrierter ist als vor der Elektrolyse; dann wäre in diesen Zonen das Gleichgewicht trotz vorhergegangener Sättigung noch nicht erreicht, und neues Cu könnte und müſste in Lösung gehen, bis zur neuen Einstellung des Gleichgewichtes. Daſs thatsächlich selbst durch schwache Ströme nicht unbeträchtliche Konzentrationsunterschiede in sauren Cupri-Cuprosalzlösungen entstehen, konnte durch Messung der elektromotorischen Kraft der entstehenden Konzentrationskette nachgewiesen werden. Liegt jedoch darin die Ursache der erhaltenen Resultate, so müſsten diese sich notwendig umsomehr den theoretischen nähern, je geringer die Stromdichte ist. Nun zeigen sowohl Richards' als meine oben angeführten Versuche, daſs die Stromdichte gerade den entgegengesetzten Einfluſs ausübt; die folgende Elektrolyse beweist dies aufs neue. Sie wurde bei erhöhter Temperatur angestellt, um Konzentrationsunterschiede möglichst rasch auszugleichen.

Temperatur: 48°.

$CuSO_4$: 0.05 normal; Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Stromdichte: 0.004 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$; Strom: 0.0007 Amp;

Dauer der Elektrolyse: ca. 100 Stunden;

Ausgeschiedenes Silber: 0.2580 g.

„Normales" Kupfer in g	Zunahme der Kathode in g	Abnahme der Anode in g
0.0760	0.0524	0.0761

Nach zwei Richtungen sind die gewonnenen Zahlen sehr bemerkenswert. Sie zeigen erstens die auſserordentliche Abhängigkeit

der Gewichtszunahme der Kathode von der Stromdichte. Bei einer Dichte von 0.01 $\frac{\text{Amp}}{\text{dm}^2}$ betrug nach einem der früheren Versuche (Versuch 3 der drittletzten Tabelle), der unter sonst ganz gleichen Verhältnissen ausgeführt wurde, die Zunahme 97.2 %, bei einer Stromdichte von 0.004 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$ nur 68.9 % des normalen Wertes. Wir sehen also, dafs, wie in gewöhnlichen Voltametern, so auch hier die Stromdichte ein sehr mafsgebender Faktor ist.

In zweiter Hinsicht ist das erhaltene Resultat auffallend durch die Erscheinungen an der Anode. Ihre Gewichtsabnahme entspricht im obigen Falle genau jener, die sie zeigen müfste, wenn nur $\overset{++}{\text{Cu}}$-Ionen vorhanden wären; sie nimmt also mehr ab, als die Kathode zunimmt. 0.0761 — 0.0524 g = ca. 23 mg Cu sind während der Elektrolyse in Lösung gegangen.

Die Verhältnisse an der Anode des Kupfervoltameters sind bisher noch wenig untersucht. Wohl war es bekannt,[1] dafs bei der Elektrolyse gewöhnlicher $CuSO_4$-Lösungen die Gewichtsabnahme der Anode unter Umständen gröfser ist als die Zunahme der Kathode, doch ist dieses Verhalten erklärlich, solange die $CuSO_4$-Lösung nicht an Cuprosalz gesättigt ist. In unserem Falle entsteht jedoch die Frage, wie trotz des vorhandenen Gleichgewichtes während oder durch die Elektrolyse eine weitere Auflösung von Kupfer möglich ist; denn wohl zweifellos beruht die zu geringe Zunahme der Kathode (gegenüber der theoretisch verlangten) und der Überschufs der Abnahme der Anode gegenüber der Gewichtserhöhung der Kathode auf ein- und derselben Erscheinung, auf einer Lösung des Kupfers trotz anfänglich vorhandenen Gleichgewichtes.

Selbstverständlich ist Anode und Kathode beim Voltameter in jeder Hinsicht gleichartig, und die Theorie der Abscheidung aus Gleichgewichtsgemischen ist natürlich auf die Anode ebenso anwendbar als auf die Kathode. Diese Theorie verlangt also, dafs, sofern keine Nebenreaktion eintritt, die Anode Cupri- und Cuproionen entsendet, im Verhältnisse der Konzentrationen, in denen sie sich im Elektrolyten befinden, mithin dafs — wegen der Komplexität der Cuproionen — die Anode um genau soviel abnimmt, als gäbe es nur $\overset{++}{\text{Cu}}$-Ionen.

[1] WIEDEMANN, Elektrizität, Bd. II, S. 480.

Es mufste infolgedessen der Anode erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Foerster berücksichtigt dieselbe erst in zweiter Linie und wägt nur die Kathode. Bei sorgfältigem Waschen der Anode mit Wasser und Alkohol kann jedes mechanische Abbröckeln von Kupferstaub vermieden werden, so dafs auch sie sich für eine quantitative Bestimmung sehr wohl eignet. Einige qualitative Beobachtungen, die Foerster mitteilt, beziehen sich auf die Bildung von Cu_2O an der Anode in neutralen oder — mit einer einzigen Ausnahme — ganz schwach angesäuerten $CuSO_4$-Lösungen. Die Entstehung von Cu_2O hat hier dieselbe Ursache wie sein unter gleichen Umständen erfolgendes Auftreten an der Kathode: das durch Auflösung von Kupfer gebildete Cu_2SO_4 wird wegen Mangels an hinreichenden $\overset{+}{H}$-Ionen hydrolytisch gespalten und fällt als Cu_2O aus. Da wir nun unter diesen Umständen, wie früher gezeigt wurde, sehr weit vom Gleichgewichte entfernt sind, so sind die Resultate von Elektrolysen bei ungenügendem Säurezusatz in noch höherem Grade zufälligen Charakters, als jene, die in stark sauren Lösungen — wenn auch ohne vorherige Behandlung mit Kupfer — erhalten werden.

Die Fähigkeit des Kupfers, in Oxydulform in Lösung zu gehen. suchte Bolton[1] dadurch zu bestimmen, dafs er den Verlust ermittelte, den eine Kupferplatte, in normale H_2SO_4 getaucht, beim Durchgange eines gemessenen Stromes erfährt. Er fand ihn genau der ausschliefslichen Bildung von $\overset{++}{Cu}$-Ionen entsprechend und schliefst hieraus, dafs Kupfer überhaupt keine Cuproionen in Schwefelsäure zu entsenden vermag. Wir müssen diesen Schlufs dahin abändern, dafs dem Kupfer diese Fähigkeit allerdings zukommt, nur ist sie auf Grund gewöhnlicher Wägungen nicht nachweisbar.

Alle bisherigen Versuche wurden im Wasserstoffstrome ausgeführt; der Elektrolyt war daher stets mit diesem Gase gesättigt. Es sollte durch die folgende Anordnung die Möglichkeit ausgeschlossen werden, dafs etwa ein Teil des Stromes als Reststrom, verursacht durch den gelösten Wasserstoff, den Elektrolyten passiere. Daher wurde der Wasserstoff durch ein anderes indifferentes Gas ersetzt. Als solches bot sich am einfachsten Stickstoff dar. Um gleichzeitig die Stromdichte möglichst klein wählen zu können, wurden sehr grofse Elektroden genommen.

---

[1] *Zeitschr. Elektrochem.* 2 (1895/96), 183.

Zwei rechteckige grofse Anoden (*a*) (Figur 3) und eine gleich dimensionierte Kathode (*k*) hingen in einem langen cylindrischen Gefäfse (*A*), während die Sättigung mit Kupfer (*c*) in einem zweiten ähnlichen Glascylinder (*B*) vor sich ging. War das Gleichgewicht erreicht, so wurde das Rohr *m* durch einen Hahn geschlossen, und die Flüssigkeit mittels des Stickstoffes, der beide Gefäfse in der gezeichneten Weise hinter einander während der ganzen Versuchs-

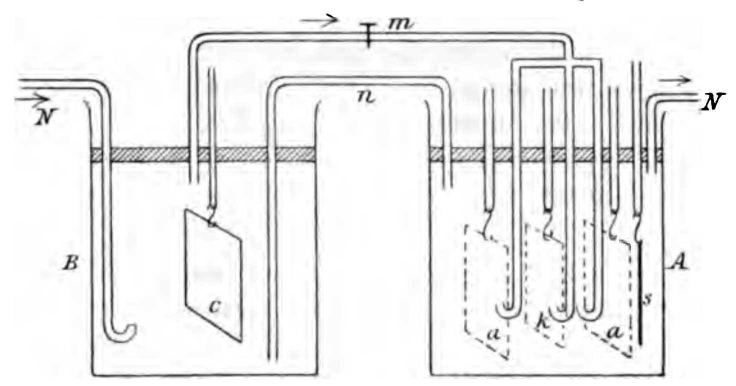


Fig. 3.

dauer durchspülte, durch das Rohr *n* von *B* nach *A* gedrückt, worauf die Elektrolyse begann. Um während derselben möglichst gute Rührung zu erzielen, wurde das Gas in *A* an drei Stellen eingeleitet. In dasselbe Gefäfs reichte ferner ein isoliert aufgehängter, gewogener Kupferstab *s*, um unabhängig vom Strome und den Elektroden einen eventuellen Lösungsvorgang beobachten zu können. — Der Stickstoff wurde in gewöhnlicher Weise (aus $[NH_4]_2SO_4$ und KNO_2) erzeugt, wurde durch $KMnO_4$, KOH und konz. H_2SO_4 gewaschen und in einem Rezipienten mit etwa 1—2 Volumprozent H gemischt. Vor dem Einleiten in *B* wurde das Gemisch durch ein glühendes Porzellanrohr geschickt, um die etwa noch anwesenden Stickoxyde, sowie etwa vorhandenen Sauerstoff mit H zu verbrennen; schliefslich passierte er noch ein mit Kupferdrahtnetz gefülltes, erhitztes Glasrohr.

$CuSO_4$: 0.1 normal; Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Stromdichte: 0.0017 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$; Strom: 0.0034 Amp.;

Kathodenfläche = Anodenfläche: 2 dm²;

Dauer der Elektrolyse: ca 20 Stunden;

Abgeschiedenes Silber: 0.2521 g.

„Normales“ Kupfer g	Gewichtszunahme der Kathode g	Gewichtsabnahme der Anode g	Gewichtsabnahme des Kontroll-kupferstabes g
0.0743	0.0421	0.0997	0.0009

Es zeigen sich also auch in N-Atmosphäre dieselben Verhältnisse wie in H-Atmosphäre. Wasserstoff kann daher nicht deren Ursache sein. Wohl enthielt der Stickstoff auch etwas H, doch ist dessen Partialdruck durch die grofse Verdünnung sehr bedeutend herabgedrückt. Im übrigen folgen diese Zahlen den bisher beobachteten Gesetzmäfsigkeiten. Wegen der sehr geringen Stromdichte ist die Menge des ausgeschiedenen Kupfers noch geringer als früher, nämlich nur 56.7 $^0/_0$ des normalen Wertes. Die Anode nahm hier mehr ab, als wenn sie nur $\overset{++}{Cu}$-Ionen entsendet hätte, und um 0.0576 g mehr ab als die Kathode zugenommen. Also etwa 0.06 g Cu sind in Lösung gegangen. Auffallend ist auch die Gewichtsabnahme des Kontrollkupferstabes um allerdings nur 0.9 mg. Lag hier thatsächlich eine Auflösung des Kupfers vor, so war zu erwarten, dafs diese proportional seiner Oberfläche erfolgt, also bei gröfserer Fläche bedeutender wird. Unter diesem Gesichtspunkte wurde der folgende Versuch unternommen, bei dem, unter sonst gleichen Verhältnissen, der Kupferstab durch ein Kupferblech von 2 dm^2 Oberfläche ersetzt wurde. An Stelle des Stickstoffes trat wieder Wasserstoff.

$CuSO_4$: 0.1 normal; Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Stromdichte: 0.001 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$;

Elektrodenfläche: 2 dm^2;

Dauer der Elektrolyse: Über Nacht;

Abgeschiedenes Silber: 0.1160 g.

„Normales“ Kupfer g	Gewichtszunahme der Kathode g	Gewichtsabnahme der Anode g	Gewichtsabnahme des Kontroll-kupferbleches g
0.0341	0.0074	0.0742	0.0063

Es hat sich also bei vergröfserter Oberfläche trotz kürzerer Dauer der Elektrolyse thatsächlich mehr, ungefähr das siebenfache gelöst. Wir haben es hier also mit einem wirklichen Lösungsvorgange zu thun, durch den auch die eigentümlichen Zahlen, welche die Anode und Kathode geben, erklärt werden würden.

Die Abhängigkeit der Gewichtszunahme der Kathode von der Stromdichte zeigt zusammenfassend folgende Tabelle:

Stromdichte $\frac{Amp.}{dm^2}$	Zunahme der Kathode in Prozenten des normalen Wertes	Konzentration $CuSO_4$	Kathodenfläche
0.01	97.2	0.05	ca. 20 cm^2
0.004	68.9	0.05	
0.0017	56.7	0.1	ca. 2 dm^2
0.0010	21.7	0.1	

Was nun die Frage nach der Natur des besprochenen Lösungsvorganges betrifft, so ist es klar, dafs derselbe nach der Gleichung

$$Cu + \overset{++}{Cu} = 2\,\overset{+}{Cu}$$

erfolgt. Dafs aber trotz Gleichgewichtes diese Reaktion vor sich gehen kann, ist wieder nur dann möglich, wenn durch die Elektrolyse dieses Gleichgewicht gestört, die Konzentration der Cuproionen also während des Stromdurchganges geringer wird. Dies könnte einerseits dadurch geschehen, dafs ein entstehendes Oxydationsprodukt die Cuproionen oxydiert, andererseits aber auch dadurch, dafs durch den elektrolytischen Prozefs die Schwefelsäure reduziert wird und das gebildete S-haltige Ion die Eigenschaft hat, die Cuproionen noch weitgehender wegzufangen, als es das $\overset{--}{SO_4}$-Ion vermag. Dadurch würde ihre Konzentration stark herabgedrückt werden, und neues Kupfer müfste bis zur Einstellung eines neuen Gleichgewichtes in Lösung gehen.

Diese Annahmen werden durch die Thatsache gestützt, dafs der Gehalt an Schwefelsäure von Einflufs ist auf die Resultate der Elektrolyse. Mit abnehmender Säurekonzentration nehmen, wie die folgende Tabelle zeigt, die Unregelmäfsigkeiten des Kupfervoltameters ebenfalls ab. Zur Illustration dieser Abhängigkeit ist die erste Zahlenreihe (normale Säure) vergleichsweise hingesetzt.

Stromdichte: 0.0017 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$;

$CuSO_4$: 0.1 normal;

Dauer der Elektrolyse: 20 Stunden.

Konzentration H_2SO_4	„Normales" Kupfer g	Gewichtszunahme der Kathode g	Gewichtsabnahme der Anode g	Gewichtsabnahme des Kontrollkupferbleches g	Zunahme d. Kathode in Prozenten d. norm. Wertes	Während d. Elektrolyse in Lösung gegangenes Cu g
1	0.0743	0.0421	0.0997	0.0009	56.7 %	0.0586
0.01	0.0658	0.0575	0.0633	0.0001	87.4 %	0.0059

Wohl findet also auch in ganz schwach saurer Lösung von $CuSO_4$ eine Kupferauflösung statt, indem die Anode mehr Kupfer in die Lösung entsendet, als an der Kathode herausgeht, doch ist diese Differenz relativ gering (ca. 6 mg), und dann erstreckt sich der lösende Einflufs blofs auf die Kathode, indem das isolierte Kupferblech so gut wie keinen Gewichtsunterschied aufwies und die Anode eigentümlicherweise sogar weniger abnahm, als dem theoretischen Werte entspricht. Wir finden also in verdünnter Säure eine bedeutende Verminderung des Lösungsvorganges und gleichzeitig gewissermafsen seine Lokalisierung auf die Kathode. Wir dürfen daher schliefsen, dafs die Schwefelsäure thatsächlich eine entscheidende Rolle bei den „Unregelmäfsigkeiten" des Kupfervoltameters spielt.

Das Verhalten schwach angesäuerter $CuSO_4$—Cu_2SO_4-Lösungen bei gröfserer Stromdichte zeigen folgende Zahlen:

$CuSO_4$: 0.1 normal; Säuregehalt: 0.01 n H_2SO_4;

Stromdichte: 0.017 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$;

Ausgeschiedenes Silber: 0.0969 g.

„Normales" Kupfer g	Gewichtszunahme der Kathode g	Gewichtsabnahme der Anode g	Gewichtsabnahme des Kontrollkupferbleches g
0.0285	0.0290	0.0305	0.0019

Die Kathode giebt hier also bis auf offenbare Versuchsfehler den normalen Wert, während sie bei gleicher Stromdichte, aber gröfserer Säurekonzentration noch davon entfernt ist.

Um die Frage nach dem eigentlichen Sitze des Lösungsvorganges zu entscheiden, wurde ein Versuch unter möglichst ungünstigen Bedingungen unternommen. Die Elektrolyse fand bei erhöhter Temperatur (33°) zwischen sehr ausgedehnten Elektroden statt; durch die Wahl eines sehr voluminösen Elektrolysiergefäfses war die Möglichkeit gegeben, bei einer Stromstärke von 0.003 Amp. eine Stromdichte von 0.0007 Amp. pro dm^2 zu erzielen. Die Resultate giebt die folgende Zahlenreihe wieder:

$CuSO_4$: 0.05 normal; Säuregehalt $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Ausgeschiedenes Silber: 0.9997 g.

„Normales" Kupfer g	Gewichtszunahme der Kathode g	Gewichtsabnahme der Anode g	Gewichtsabnahme des Kontrollkupferbleches g
0.2945	0.1842	0.2933	0.0088

Während also, wie wir sehen, die Anode mitunter vom normalen Werte nicht weit entfernt ist, zeigt die Kathode stets sehr beträchtliche Gewichtsverluste. Der lösende Einflufs scheint also gröfstenteils an der Kathode zu liegen.[1] Von den beiden früher erwähnten Hypothesen ist demnach jene, welche eine Reduktion der Schwefelsäure annimmt, die wahrscheinlichere. — Wir haben schon oben darauf hingewiesen, dafs die Lösungen der Cuprosalze von — z. B. — schwefliger und unterschwefliger Säure farblos sind, mithin in Bezug auf das Cuproion noch komplexer sein müssen als Cuprosulfat. Nehmen wir nun an, dafs bei langsamem Stromdurchgange, also bei geringen Stromdichten, ein derartiges oder ähnliches S-haltiges Ion aus SO_4 gebildet wird — die Zahl der Reduktionsprodukte der H_2SO_4 ist bekanntlich sehr grofs —, so liegt unmittelbar die Veranlassung vor für eine freiwillige Auflösung von Kupfer während der Elektrolyse.

Je langsamer diese vor sich geht und bei je höherer Temperatur, desto leichter wird die genannte Umsetzung eintreten, wie dies ja auch alle Versuche bestätigen.

[1] Die Oberfläche der Kathode war — was speziell betont sei — infolge ähnlicher Anordnung wie in Fig. 3 nur halb so grofs wie die Gesamtfläche der Anode.

Von diesem Gesichtspunkte aus dürfte vielleicht auch die von mir wiederholt gefundene Erscheinung zu erklären sein, dafs in der ersten Zeit nach Beginn der Elektrolyse die Abweichungen von den theoretischen Zahlen gröfser sind, als in einem späteren Stadium. Es scheint in der ersten Periode nach Schliefsng des Stromkreises, wo durch das neu entstandene Anion die Cuproionen hastig weggefangen werden und so das Gleichgewicht stark gestört wird, mehr Kupfer in Lösung zu gehen als weiterhin, wo das ganze System einem neuen Gleichgewichte schon näher ist. Die beiden nachstehenden Versuche beweisen dies.

Der eine wurde auf gewöhnliche Weise angestellt mit einem Elektrolyten, der unmittelbar vorher mit Cuproionen gesättigt worden war, der zweite wurde erst begonnen, nachdem den Elektrolyten stundenlang ein schwacher Strom zwischen ungewogenen Kupferelektroden passiert hatte, zuerst bei höherer Temperatur, dann bei konstant gehaltenen 25°. — Die übrigen Versuchsbedingungen waren sonst bei beiden Elektrolysen genau die gleichen.

$CuSO_4$: 0.1 normal; Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Stromdichte: 0.014 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$;

Dauer der Elektrolyse: Über Nacht;

Ausgeschiedenes Silber: 0.1160 g.

Versuchsanordnung	„Normales“ Kupfer g	Gewichtszunahme der Kathode g	Gewichtsabnahme der Anode g
Nach vorhergegangener Sättigung mit Kupfer	0.0341	0.0216	0.0400
Nach vorhergegangener stundenlanger Elektrolyse zwischen Kupferplatten		0.0312	0.0380

Wir sahen schon früher, dafs bei den Vorgängen im Kupfervoltameter auch Diffusion eine Rolle spielen müsse, indem, sobald Anode und Kathode voneinander getrennt sind, die Gewichtszunahmen bezw. -Abnahmen sich den normalen Werten nähern.

Daher schien eine Kombination, in der sowohl die Diffusion zwischen den Elektroden erschwert würde, als auch vor Beginn der eigentlichen Elektrolyse der Elektrolyt eine Zeit lang stromdurchflossen war, Resultate zu liefern, die auch bei geringer Stromdichte jedenfalle möglichst nahe den normalen Zahlen kämen, ja die, weil voraussichtlich bei dieser Versuchsanordnung die störenden Einflüsse gröfstenteils verringert werden, dieselben, wie es die Theorie verlangt, noch überschreiten dürften, wenn überhaupt die Abscheidung der Cuproionen aus derartigen Lösungen mit einer wägbaren Gewichtsvermehrung verbunden wäre. Anode und Kathode waren in diesem Falle nicht durch eine Tonzelle, sondern zur besseren Scheidung durch eine Capillare getrennt. Die beiden Elektroden befanden sich in zwei bis zur Hälfte mit saurer $CuSO_4$-Lösung gefüllten Cylindern, die durch ein enges Glasrohr, das ebenfalls mit Lösung gefüllt war, verbunden waren. Nachdem ein Strom durch viele Stunden zuerst bei etwa 60°, dann bei konstant gehaltener Temperatur von 0° zwischen zwei Kupferelektroden hindurchgegangen war, wurden letztere aus der Flüssigkeit gehoben, und die beiden gewogenen Elektroden, die sich im oberen Teile der durch Wasserstoff unausgesetzt durchspülten Cylinder befanden, in den Elektrolyten gesenkt und die quantitative Elektrolyse nach Einschaltung eines Silbervoltameters begonnen. Die tiefe Temperatur wurde gewählt, um möglichst alle Nebenreaktionen zu vermeiden.

$CuSO_4$: 0.05 normal; Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;

Stromdichte: 0.01 $\frac{\text{Amp.}}{\text{dm}^2}$;

Temperatur: 0°;

Ausgeschiedenes Silber: 0.3705 g.

„Normales" Kupfer g	Zunahme der Kathode g
0.1091	0.1091

In der That zeigen die berechneten und erhaltenen Zahlen eine vollkommene Übereinstimmung, wie sie bei keinem der vorhergehenden Versuche — bei so geringer Stromdichte — erreicht werden konnte. Die angegebenen Versuchsbedingungen machen

daher das Kupfervoltameter auch für geringe Stromdichten zu einem exakten Mefsinstrumente. Sicherlich haben sich bei dieser Elektrolyse, die frei von sekundären Vorgängen ist, Cupri- und Cuproionen im Verhältnisse ihrer Konzentrationen abgeschieden, die Konzentration der Cuproionen ist aber eben nur eine ungemein kleine.

Die Verhältnisse bei der Elektrolyse in verschieden behandelten Kupfervoltametern zeigt zusammenfassend die folgende Tabelle. Die Versuchstemperatur war 0°, um in jenen Voltametern, die mit gewöhnlicher $CuSO_4$-Lösung beschickt wurden, die zufällige Auflösung von Kupfer möglichst zu beschränken. In der That zeigten die Kontrollkupferbleche in den betreffenden Gefäfsen so gut wie keine Abnahme. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe wie bisher, nur wurde nicht in jedem Voltameter die Sättigung mit Kupfer separat vorgenommen, sondern $CuSO_4$ wurde in einem geräumigen Kolben mit Kupfer gekocht, auf 0° abgekühlt und aus dem Kolben nach erreichtem Gleichgewicht in die einzelnen Voltametercylinder mittels Wasserstoffes gedrückt. Letztere enthielten bei Versuch 1 und 2 vier konzentrisch angeordnete gewogene Kupfercylinder, je 2 Anoden, in deren Mitte unter möglichst gleichmäfsigem Abstande die Kathode hing, und, aufserhalb der Stromlinien, das ebenfalls cylindrische Kontrollkupferblech, sorgfältig durch Glasstäbe von den Elektroden isoliert. In Versuch 3 und 4 war ebenfalls in jedem der Elektrolysiergefäfse neben der Elektrode eine Kupferplatte isoliert angebracht. Jene Voltameter, deren Elektrolyt vorher nicht mit Kupfer behandelt war, wurden mit auf 0° gekühlter $CuSO_4$-Lösung beschickt, und die Elektrolyse nahm unmittelbar, nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt war, ihren Anfang. So war, während der kurzen Dauer des Versuches, freiwillige Auflösung der Elektroden thunlichst vermieden.

$CuSO_4$: 0.1 normal; Säuregehalt: $\frac{n}{1}$ H_2SO_4;
Dauer der Elektrolyse: 4 Stunden;
Temperatur 0°; Ausgeschiedenes Silber; 0.0538 g.

(Siehe Tabelle, S. 433.)

In allen diesen Versuchen zeigt ausnahmslos die Anode eine zu grofse Abnahme, die Kathode eine zu geringe Zunahme, was auf Auflösung von Kupfer während der Elektrolyse beruhen mufs. Diese Auflösung mufs eine lediglich durch den Strom bedingte sein, denn die isolierten Kupferbleche zeigten im Vergleiche zu den

Nr.	„Normales“ Kupfer g	Stromdichte $\frac{Amp.}{dm^2}$	Versuchsanordnung	Zunahme der Kathode g	Differenz gegen normalen Wert g	Abnahme der Anode g	Differenz gegen normalen Wert g	Abnahme des Kontrollkupferbleches g	
1	0.0158	0.005	Anode und Kathode waren nicht getrennt; die $CuSO_4$-Lösung war vorher bis zur Einstellung d. Gleichgewichtes mit Kupfer behandelt worden.	0.0144	−0.0014	0.0167	+0.0009	0.0004	
2			Kupfervoltameter gewöhnlicher Art: Anode und Kathode nicht getrennt; die $CuSO_4$-Lösung war vorher in keiner Weise behandelt worden.	0.0141	−0.0017	0.0166	+0.0008	0.0002	
								Gewichtsunterschied an Seite d. Anode	Gewichtsunterschied an Seite d. Kathode
3		0.004	Anode und Kathode waren durch eine Kapillare getrennt; die $CuSO_4$-Lösung war vorher bis zur Einstellung des Gleichgewichtes mit Kupfer behandelt worden.	0.0151	−0.0007	0.0163	+0.0005	0.0000	+0.0001
4			Anode und Kathode waren durch eine Kapillare getrennt; die $CuSO_4$-Lösung war vorher in keiner Weise behandelt worden.	0.0139	−0.0019	0.0176	+0.0018	−0.0004	−0.0004
5		0.02	Anode und Kathode waren nicht getrennt; vor Beginn der Elektrolyse wurde durch viele Stunden ein Strom von Dichte 0.02 Amp. zuerst bei 60°, dann bei 0° zwischen ungewogenen Kupferplatten hindurchgeschickt.	0.0154	−0.0004	0.0162	+0.0004	—	
6		0.01 bis 0.02	Desgleichen, jedoch mit dem Unterschiede, daſs Anode u. Kathode durch eine Kapillare getrennt waren.	0.0156	−0.0002	0.0163	+0.0005	—	

Differenzen in den Zu- und Abnahmen der Elektroden fast gar keinen Gewichtsunterschied. — Die Resultate der Versuche 1 und 2 sind sehr bemerkenswert. Sie zeigen, dafs die vorhergehende Sättigung des Elektrolyten mit Cuproionen — wenigstens bei der gewählten Stromdichte — keinen Einflufs auf die Ergebnisse der Elektrolyse ausübt, denn das gewöhnliche Kupfervoltameter gab fast genau dieselben Resultate, wie das vorher mit Kupfer bis zum Gleichgewichte behandelte. Auch sehen wir wieder, dafs die Zahlen sich dem normalen Werte nähern, sowohl bei verhinderter Diffusion zwischen Anode und Kathode (Versuch 3), als auch bei vorhergegangener Behandlung der $CuSO_4$-Lösung durch den elektrischen Strom (Versuch 5). Der normale Wert wird an der Kathode fast erreicht, wenn man beides kombiniert (Versuch 6), also zwischen geschiedenen Elektroden die quantitative Elektrolyse erst beginnen läfst, nachdem der Strom die Zelle eine Zeit lang passiert hat. Dies steht in sehr gutem Einklange mit den früheren Versuchen.

Wir kommen also in Übereinstimmung mit Foerster zu dem Resultate, dafs das Kupfervoltameter bei Einhaltung gewisser Vorschriften auch für geringe Stromdichten zu einem recht genauen und verläfslichen Mefsinstrumente wird. Trennung der Elektroden, Ausschlufs von Luft, Durchsendung eines schwachen Stromes durch den Elektrolyten vor der eigentlichen Messung, eine im Vergleiche zum Kupfervitriolgehalte nicht zu starke Säurekonzentration, niedrige Versuchstemperatur sind Faktoren, die alle im günstigen Sinne wirken.

Welchen Umständen die Unregelmäfsigkeiten des Kupfervoltameters zuzuschreiben sind, die sich, wie wir gesehen haben, bei geringer Stromdichte und ohne Anwendung von Vorsichtsmafsregeln auch dann zeigen, wenn im Elektrolyten Cupri- und Cuproionen ursprünglich im Gleichgewichte sind, konnte allerdings nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Doch scheint mir die gegebene Erklärung nicht unwahrscheinlich zu sein. Jedenfalls sind es Störungen sekundärer Natur, die die theoretischen Zahlen verdecken. Es ist vielleicht auch nicht ganz ausgeschlossen, dafs dem abnormen Verhalten des Kupfers im Kupfervoltameter ähnliche Ursachen zu Grunde liegen, wie Hittorf[1] sie bei Chrom gefunden hat, und die noch der Erklärung bedürfen; beruht doch auch das

[1] l. c.

Verhalten des Chroms auf seiner Fähigkeit, in mehreren Oxydationsstufen auftreten zu können. Es ist hier jedenfalls die Perspektive gegeben auf ein weites und noch wenig bearbeitetes Gebiet.

Ich möchte hier schliefslich noch auf eine, wie mir scheint, nicht uninteressante Analogie zwischen dem Kupfer- und Silbervoltameter hinweisen. Bekanntlich zeigt auch letzteres Unregelmäfsigkeiten — allerdings gröfstenteils in entgegengesetzter Richtung wie das Kupfervoltameter —, die jedoch im allgemeinen weit innerhalb der Versuchsfehler liegen und nur bei exaktesten Strommessungen berücksichtigt zu werden brauchen. Nun ist es zum mindesten auffällig, dafs wir dieselben Erscheinungen, die wir beim Kupfervoltameter kennen gelernt haben, auch beim Silbervoltameter antreffen. So geben nach Rodger und Watson[1] und besonders nach Kahle[2] $AgNO_3$-Lösungen, die bereits oftmals der Elektrolyse unterworfen waren, stets höhere Resultate als frisch bereitete Lösungen. So erhält Richards[3] auch beim Silbervoltameter die weitaus konstantesten Werte, wenn er Anode und Kathode durch eine poröse Zelle trennt. Dafs auch die Stromdichte das Silbergewicht etwas beeinflufst, haben Rayleigh und Sidgwick[4] gezeigt. Richards fafst die Beobachtungen vieler Forscher dahin zusammen, dafs während der Elektrolyse im Silbervoltameter eine reduzierende Substanz entstehen müsse, die begleitet ist von dem Auftreten einer Säure. Zu einer ähnlichen Schlufsfolgerung gelangten wir beim Kupfervoltameter. Nur ist beim Silbervoltameter diese Säure in eigentümlicher und noch nicht aufgeklärter Weise blofs an der Anode nachweisbar, obwohl doch auch im Silbervoltameter die reduzierende Substanz primär an der Kathode gebildet werden dürfte. Es scheint, wie schon Kahle bemerkt, dafs die Unregelmäfsigkeiten des Silbervoltameters auf der Existenz eines niedriger- als einwertigen Silberions beruhen, auf dessen Bildungsmöglichkeit wir ja aus dem Vorhandensein des Silbersuboxyds schliefsen dürfen. Eine diesbezügliche Untersuchung wäre natürlich wegen der kleinen Differenzen, um die es sich hier handelt, sehr schwierig. Jedenfalls wäre das geringerwertige Silberion sehr schwach und das Silber bezüglich der Fähigkeit, es zu entsenden, ein sehr edles Metall.

---

[1] *Phil. Trans.* **186** (1895), 631.
[2] *Wied. Ann.* **67** (1899), 1.
[3] l. c.
[4] *Phil. Trans.* **175** (1884), 458.

Zusammenfassung der Resultate.

Die Hauptergebnisse, zu denen die vorliegende Arbeit führte, sind folgende:

1. Die Zweiwertigkeit des Merkuroions wurde neuerdings erwiesen.

2. Das Gleichgewicht zwischen Merkuri- und Merkurohaloiden läfst auf anomale Dissoziationsverhältnisse der ersteren schliefsen. Die Nichtexistenz einiger Merkurosalze findet an der Hand des Gleichgewichtes eine Erklärung.

3. Beim Schütteln einer $CuSO_4$-Lösung mit Kupfer gelangt man zu einem wohldefinierten Gleichgewichte. Dasselbe hat einen hohen Temperaturkoeffizienten. Bei hoher Temperatur mit Kupfer gesättigte Lösungen lassen daher, abgekühlt, — entsprechend FOERSTER's Versuchen — Kupfer herauskrystallisieren.

4. Bei zu geringer Konzentration der vorhandenen $\overset{+}{H}$-Ionen tritt Hydrolyse des gebildeten Cuprosalzes unter Ausfällung von Cu_2O ein.

5. Das in schwefelsaurer $CuSO_4$-Lösung gebildete Cuprosalz enthält das Kupfer in Form eines komplexen Ions.

6. Wie aus dem Gleichgewichte unter Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung folgt, ist das Kupfer innerhalb dieser komplexen Verbindung einwertig. Betreffs der Wertigkeit der in sehr geringer Anzahl vorhandenen Cuproionen läfst sich keine Entscheidung treffen.

7. Es wurde das Gleichgewicht zwischen Kupferchlorür und Salzsäure untersucht und gefunden, dafs das entstehende komplexe Ion gröfstenteils die Doppelformel $\overset{--}{Cu_2Cl_4}$ besitzt. Auch in diesem Falle kann über die Wertigkeit der Cuproionen selbst nichts ausgesagt werden.

8. Aus dem Gleichgewichte zwischen Cupri- und Cuproionen ergeben sich für die meisten Cupri- und Cuprosalze mit der Erfahrung übereinstimmende Schlüsse auf deren Existenz bezw. Nichtexistenz in höherer Konzentration oder in fester Form; im besonderen wurde die Unmöglichkeit der Darstellung festen Cuprosulfats aus wässerigen Lösungen nachgewiesen.

9. Es wurde die ungefähre Stellung des Kupfers, sofern es Cuproionen zu entsenden vermag, in der Spannungsreihe der Elemente ermittelt.

10. Die Elektrolyse von $CuSO_4$-Lösungen, die bis zum Gleichgewicht mit Kupfer behandelt wurden, giebt bei geringer Strom-

dichte nicht jene Gewichtszunahmen der Kathode, bezw. Gewichtsabnahmen der Anode, die von der Theorie gefordert werden. Es scheidet sich an der Kathode stets zu wenig Kupfer aus. Diese Differenzen sind auch abhängig von der Konzentration der Schwefelsäure.

11. Wahrscheinlich superponiert sich bei schwachen Stromdichten über dem rein elektrolytischen Vorgange ein Lösungsvorgang, der vielleicht von einer Reduktion der Schwefelsäure durch den elektrischen Strom und einer hierdurch hervorgerufenen noch stärkeren Komplexbildung der Cuproionen herrührt, wodurch das Gleichgewicht gestört würde und neues Kupfer in Lösung gehen müfste.

12. Trennung von Anode und Kathode und Behandlung der $CuSO_4$-Lösung vor Beginn der zur Messung dienenden Elektrolyse mit schwachen Strömen machen, sofern aufserdem im Wasserstoffstrome gearbeitet wird, das Kupfervoltameter auch für geringe Stromdichten zu einem exakten, aber umständlichen Mefsinstrument.

13. Das Kupfervoltameter ist um so genauer, bei je niedrigerer Temperatur es arbeitet.

Es ist mir willkommene Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Nernst, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit unternommen wurde, für sein gütiges Interesse und für die fördernden Ratschläge, mit denen er unermüdlich meine Bestrebungen unterstützte, meinen warmen Dank zu sagen.

Göttingen, Institut für phys. Chemie und Elektrochemie. Dezember 1900.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1900.

Ist das Blondlot-Dusart'sche Verfahren in gerichtlich-chemischen Fällen verläfslich?

Von

Dr. Z. Halász.

Man benützte zum chemischen Nachweise der Phosphorvergiftung, wenn das bei der energischen Oxydationsfähigkeit des Phosphors überhaupt möglich ist, im allgemeinen zwei Verfahren: das Mitscherlich'sche und das vereinigte Blondlot-Dusart'sche Verfahren. Das Mitscherlich'sche Verfahren erwies sich bisher als vollkommen verläfslich; dagegen erhoben sich gegen das Blonlot-Dusart'sche Verfahren schon früher, aber besonders in neuerer Zeit Bedenken, welche aber, wie wir sehen werden, nicht die allgemeine, sondern nur die für die gerichtliche Chemie in Betracht kommende Verwendbarkeit in Zweifel ziehen.

Diese Zweifel erweckte Professor Selmi in Bologna mit seiner im Jahre 1881 der Bologneser Akademie vorgelegten Abhandlung: „Weitere Studien über das Vorkommen phosphorhaltiger Basen im Harn und in verschiedenen Organen bei akuter Phosphorvergiftung“.[1] Natürlich finden wir den Einflufs seines Werkes in den die gerichtliche Chemie beschreibenden Werken, so in Felletár-Jahn's „Elemente der gerichtlichen Chemie“, auch in Buyard-Bayer's „Hilfsbuch für Nahrungsmittel-Chemiker“, weiter in Dr. Karl Kippenberger's „Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen“.

Dem Rate des Herrn Professors Dr. Béla v. Lengyel, diese Zweifel zu rechtfertigen, oder zu wiederlegen, folgend, unterzog ich die dieser Abhandlung als Titel dienende Frage einer eingehenderen Untersuchung.

[1] *Archiv d. Pharm.* 276 s. XIX. b. 1881.

Selmi's genannte Dissertation kann man kurz, mit Nachdruck auf seine wichtigeren Äufserungen, in folgendem zusammenfassen: Seine Dissertation gliedert sich in zwei Teile: im ersten Teile bespricht er die Untersuchung des Urins, im zweiten die der Leber und des Gehirns. Den Stoff zu seinen Untersuchungen lieferten zwei Fälle von Phosphorvergiftung, deren einer mit Genesung, der andere mit Tod endete. In dem mit Genesung endigenden Falle untersuchte er den Urin, im tödtlich verlaufenden Falle aber aufser dem in der Harnblase befindlichen Urine auch das Gehirn und die Leber. Bei Untersuchung des Urins konstatierte er, dafs derselbe Phosphordämpfe entwickelnd, im Dunkeln leuchtet u. s. w., das heifst, allgemeine bei Phosphorvergiftungen vorkommende Erscheinungen; ferner wies er in demselben das Vorhandensein von Phosphinen nach und bemerkt noch als interessante Thatsache, dafs sich dieselben im Urine des genesenen Individuums in viel stärkerem Mafse zeigten wie in dem des gestorbenen. Viel wichtiger ist aber der zweite Teil seiner Dissertation, in welchem er die Untersuchungen des Gehirnes und der Leber des an akuter Phosphorvergiftung zu Grunde gegangenen Individuums beschreibt. Zu seinen Untersuchungen zerkleinerte er beide Organe und macerierte sie durch eine gewisse Zeit mit absolutem Alkohol in einem gut schliefsenden Glasgefäfse an einem finsteren, kühlen Orte.

Nach Verlauf der Zeit destillierte er das vom Gehirne abfiltrierte alkoholische Macerat in schwachem Kohlensäurestrome zur Hälfte ab, im Schliefs-Waschgefäfse konzentrierte Salpetersäure benützend. Nach öfterem Destillieren, nach der Vereinigung der Destillate und deren Behandlung mit Baryumhydroxyd erhielt er drei phosphorreiche Basen, deren eine flüssig und flüchtig, die beiden anderen fest waren. Vor allem untersuchte er die toxicologischen Wirkungen dieser Phosphine; das allgemeine Ergebnis fafst er in folgendem zusammen:

„Diese aus einer Verbindung von Cholesterin mit einer sauren Phosphorverbindung bestehen, welche im Kontakt mit nascierendem Wasserstoff zur Entstehung von Phosphorwasserstoff führen kann. An eine der normalen gepaarten Phosphorsäuren des Gehirns konnte nicht gedacht werden, da diese von der Phosphorsäure sich ableiten, die weder im normalen Zustande, noch in demjenigen der Substitution von nascierenden Wasserstoff reduziert werden kann.“

Der Phosphorreichtum aller dieser Produkte läfst auf die Hypothese schliefsen, dafs nicht gerade der kleinste Teil des bei

Selbstmorden zu sich genommenen Phosphors ins Gehirn gelangen, und so zur unmittelbaren Todesursache werden kann. Diese Hypothese scheinen auch die eingetretene Schlafsucht und der rasch eintretende Tod zu bekräftigen. „Wäre ersteres der Fall so würde das Gehirn offenbar dasjenige Organ sein, welches in Fällen von Phosphorvergiftung einer Untersuchung zu unterwerfen wäre, da der Phosphorgehalt sowohl der im Gehirn vorhandenen Phosphine, als der dort aufznfindenen Säuren gröfser, als in seinem anderen Organe ist.“ Wenn dies so ist, kommt die Untersuchung der Leber erst in zweiter Linie in Betracht.

Bei Untersuchung der Leber benützte er ein ähnliches Verfahren wie bei der des Gehirnes. Nach verschiedenen chemischen Verfahren schied er aus der Leber ebenfalls drei phosphorreiche Basen aus, von denen zwei flüssig, die dritte fest war, und fand alle drei als phosphorsäureähnliche höherwertige Oxyde. Aus der Untersuchung des Gehirnes und der Leber ging hervor, dafs die Analysen dieser Organe in Phosphorvergiftungsfällen für die Toxykologie wichtig sein können, wenn es nicht gelingt, den Phosphor in freiem Zustande aufzufinden. Dies kommt besonders dann zur Geltung, wenn die Leiche schon längere Zeit begraben war, so dafs wir erfolglos versuchen würden, den Phosphor durch Leuchten zu konstatieren, da sich dieser schon mehr oder weniger oxydierte. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dafs die Phosphine durch längere Zeit in einer reduktionsfähigen Substanz, in welcher ja auch die Fäulnis vor sich geht, längere Zeit unverändert bleiben, welcher Umstand darauf schliefsen läfst, dafs die phosphorhaltigen Basen mit ihren Eigenschaften in der Leber und im Gehirne aufzufinden sind. Das ist gewifs, bemerkt Selmi, dafs die Untersuchungen der Leber, aber besonders des Gehirnes, bestätigen, dafs sich in denselben phosphorhaltige Fettsäuren vorfinden, welche durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff resultieren würden.

Selmi vollführte also seine Versuche an Organen von an akuter Phosphorvergiftung zu Grunde gegangenen Individuen. Seine Experimente waren derart und von solcher Richtung, welcher man sich heute gelegentlich gerichtlich-chemischer Untersuchungen zum Nachweis von Phosphorvergiftung nicht mehr bedient. Er bewies damit, dafs der eingenommene Phosphor auch ins Gehirn gelangt, und gewann an diesem durch Alkohol extrahierbare und destillierbare Verbindungen; denn man kann, wie er erklärt, an die normalen Phosphorverbindungen des Gehirnes nicht denken. Er fand auch

in der Leber in Alkohol lösliche und destillierbare Phosphorverbindungen. Viel beachtenswerter sind die darauf bezüglichen Bemerkungen jener Werke, welche offenbar durch diese Dissertation SELMI's beeinflufst worden. Das diesbezügliche Citat des FELLETÁR-JÁHN'schen:[1] „Elemente der gerichtlichen Chemie" sagt folgendes: „Wenn die anderen entgegengesetzten Erfahrungen nur eines Beobachters als entscheidende Beweise zu betrachten sind, so müssen wir das in das BLONDLOT-DUSART'sche Verfahren gesetzte Vertrauen für erschüttert halten, denn SELMI fand, dafs auch faulende tierische Stoffe, wie Gehirn, Albumin, ja selbst in Alkohol aufbewahrte Leichenteile mit Wasserdampf verflüchtigende Phosphorverbindungen enthalten können, welche mit nascierendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff bilden, daher in Silberlösungen einen schwarzen Niederschlag verursachen, welcher im Wasserstoffentwickelungsapparat untersucht, den Kern der Wasserstoffflamme grün färbt. Wenn sich dies so verhält, können wir als einzigen Beweis für die Gegenwart von Phosphor nur das im MITSCHERLICH'schen Apparate sich zeigende Flimmern betrachten. Das genannte BUJARD-BAIER'sche[2] Werk bemerkt diesbezüglich folgendes: „Diese Reaktion (BLONDLOT-DUSART) ist bei Untersuchung von Leichenteilen nicht beweisend, da SELMI bei der in ähnlicher Weise vorgenommener Destillation faultender, Phosphorverbindungen enthaltender tierischer Stoffe (Gehirn etc.) ein Destillat erhalten hat, welches nach DUSART-BLONDLOT behandelt, dieselbe Flammenfärbung lieferte."

Endlich bemerkt das Dr. KARL KIPPENBERGER'sche Werk[3] diesbezüglich folgendes: „Das Eintreten der charakteristischen Flammenerscheinung beim Versuche nach DUSART und BLONDLOT kann insofern nicht immer als ein sicheres Zeichen der Gegenwart von Phosphor im Untersuchungsobjekte angesehen werden, als einzelne Chemiker beobachtet haben, dafs faulende Gehirnsubstanz Phosphorverbindungen enthalten kann, die im stande sind unter den für den Versuch gegebenen Bedingungen, die charakteristische Flammenfärbung zu erzeugen."

Wenn man die diesbezüglichen Daten dieser drei und gewifs auch noch mehrerer anderer Werke in Betracht zieht, so mufs in

---

[1] FELLETÁR-JÁHN, a törvényszéki chemia elemei 1897, 80 lap.

[2] BUJARD-BAIER, Hilfsbuch für Nahrungsmittelchemiker, S. 224.

[3] KIPPENBERGER, Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.

uns auf Grund dieser gegen die Verläſslichkeit des obgenannten Werkes unbedingt Miſstrauen erwachen. Die Citate dieser drei Werke behaupten übereinstimmend — sich natürlich auf Selmi berufend —, daſs die phosphorhaltigen faulenden tierischen Substanzen die Blondlot-Dusart'sche Reaktion zeigen. Die Auffassung und die Behauptungen der drei genannten Citate müssen wir daher als irrtümliche Auszüge aus Selmi's Dissertation betrachten, da in denselben überall von normalem Phosphorgehalt und nicht von Organen vergifteter Individuen die Rede ist.

Meine Versuche vollführte ich zuerst, nach den aus den diesbezüglichen Citaten der Werke gemachten Erfahrungen, mit durch Phosphor nicht vergifteten Gehirnen, und zwar mit Kalbs- und Schweinsgehirnen; später mit nicht vergifteten menschlichen Gehirnen, mit Gehirnen und anderen Organen von durch Phosphor auf verschiedene Weise vergifteten Kaninchen. Die Fäulnis lieſs ich auf verschiedene Weise und durch Einwirkung verschiedener Umstände verlaufen; ich that dies einesteils wegen der Mehrseitigkeit meiner Experimente, anderenteils war ich bestrebt, womöglich jene Umstände und Bedingungen hervorzurufen, welche bei der Fäulnis bei beerdigten Leichen vor sich gehen. Meine späteren Experimente machte jener Umstand abwechslungsreicher, daſs ich mit den verschiedenen Organen auf verschiedene Art durch Phosphor vergifteter Thiere Reaktionen vollführte.

In Anbetracht des Hauptzieles meiner ganzen Arbeit will ich das allgemeine Schema der Experimente erwähnen. Nachdem ich zuerst die Reaktion der zu untersuchenden Organe feststellte, zerkleinerte ich sie je vollständiger und verrührte sie mit ausgekochtem Wasser zu einem Brei. Diesen Brei gab ich beim Blondlot-Dusart'schen Experimente in einen Kolben mit breitem Boden, in welchem ich aus vollkommen phosphorfreiem Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelte, währenddem ich den ganzen Kolben im Wasserbade erwärmte. Das entwickelte Gas führte ich durch eine Kugelröhre in eine neutrale, Silbernitratlösung enthaltende Pettenkofer'sche Röhre. Von diesen Pettenkofer'schen Röhren benützte ich anfangs zwei, später nur eine, da eine groſse auch genügte. Das Gas entwickelte ich anfangs behufs Vermeidung zu starken Schäumens mit verdünnter Schwefelsäure, später machte ich die Entwickelung mit konzentrierter Schwefelsäure und Platinchlorid lebhafter. In jedem Falle entwickelte ich das Gas zwei Stunden ang. Den durch Einwirkung des entwickelten Gases im Silber-

waschapparate erhaltenen gröfseren oder geringeren Niederschlag untersuchte ich nach erfolgter Filtration und sorgfältigem Waschen im DUSART'schen Apparate. Dieser Apparat bestand aus einem Gasentwickelungskolben, welche mit einer leeren Waschflasche, die zum Zurückhalten des verdampfenden Wassers diente und mit zwei KOH-Stückchen enthaltenden U-Röhren verbunden war. Als Gasleitungsröhre benützte ich eine mit einer Platinspitze versehene Glasröhre. Diesen Apparat reinigte ich natürlich nach jedem Experimente gründlich oder ersetzte denselben durch einen anderen. Das durch die Platinspitze ausströmende Gas entzündete ich im vollkommen finsteren Raume und untersuchte die Flamme frei, wie auch durch eine Porzellanplatte zur Seite gedrückt.

Vom faulenden Materiale nahm ich, gewöhnlich von Woche zu Woche, Proben zur Untersuchung. Solche Experimente vollführte ich mit Kalbs- und Schweinsgehirnen in 14 Fällen und kam immer zu dem mit den bisherigen vollständig übereinstimmenden Resultate, dafs durch ein derartiges Verfahren aus diesen Organen Phosphor nicht nachweisbar ist. Ihre alkalische Reaktion wurde im allgemeinen bei fortschreitender Fäulnis stärker. Alle diese Experimente widerlegen jene Voraussetzung, dafs während des Verlaufes der Fäulnis der normale Phosphorgehalt des Gehirnes eine derartige Umwandlung erfährt, dafs derselbe durch die BLONDLOT-DUSART'sche Reaktion nachzuweisen wäre. Zu diesen Experimenten diene folgende Tabelle I zur Übersicht.

Die Verhältnisse, zwischen denen die Fäulnis vor sich ging, veränderte ich bei meinen weiteren Experimenten folgendermafsen: Indem ich das Kalbsgehirn der Einwirkung verschiedener Medien aussetzte, liefs ich es teils in der Erde einen Meter tief vergraben, teils im Kellerlokale luftdicht verschlossen faulen. Mit diesen Verhältnissen, zwischen denen die Fäulnis vor sich ging, wollte ich womöglich das Faulen der Leiche in der Erde wiedergeben, um zu sehen ob vielleicht unter solchen Umständen der normale Phosphorgehalt des Gehirnes eine derartige Veränderung erfahren würde, dafs er durch das BLONDLOT-DUSART-Verfahren nachweisbar sein würde. Die Resultate meiner Experimente rechtfertigten aber meine Voraussetzung nicht, da die Reaktion in jedem Falle ein negatives Resultat ergab; ich war sogar nicht mehr in der Lage, in durch Phosphor vergiftetem Gehirne nach einem Monate Phosphor nachzuweisen. Im übrigen diene zu meinen Experimenten folgende Tabelle II zur Übersicht.

I. Experimente mit durch Phosphor nicht vergifteten Kalbs- und Schweinsgehirnen.

Art des Gehirnes	Das Experiment wurde vollführt			Wieviel Wochen alt?	Verhältnisse während der Fäulnis	Reaktion	Scheinbare Menge des Niederschlages	Resultat der Untersuchg. d. Niederschl. durch das Dusart'sche Verfahren	Resultat der Untersuchg. der vom Niederschlg. abfiltrierten Lösung	Anmerkung
	Tag	Monat	Jahr							
Kalbsgehirn	9	XII	1899	Frisch	—	schwach sauer	wenig	Phosphor oder Phosphine nicht nachweisbar	Phosphorsäure nicht nachweisbar	
„	16	XII	1899	1	Im Keller bei viel Luftzutritt	schwach alkalisch	reichlich			
„	23	XII	1899	2	„	stärker alkalisch	„			
„	30	XII	1899	3	„	„	„			
„	6	I	1900	4	Im Keller bei normalem Luftzutritt	stark alkalisch	„			
„	13	I	1900	5	„	„	viel			
„	20	I	1900	6	„	„	„			
„	27	I	1900	7	„	„	sehr viel			
„	17	II	1900	10	„	„	wenig			Wasserstoff aus KOH u. Zn entwickelt
„	24	II	1900	11	„	„	„			
Schweinsgehirn	13	XII	1899	8	Im Keller bei viel Luftzutritt	„	viel			
„	20	XII	1899	4	„	„	„			
„	27	XII	1899	5	„	„	sehr viel			
„	3	I	1900	6	Im Keller bei nur normalem Luftzutritt	„	„			
„	10	I	1900	7	„	„	„			
„	17	I	1900	8	„	„	„			
„	24	I	1900	9	„	„	„			

II. Experimente mit in der Erde faulenden nicht vergifteten Kalbsgehirnen. Kalbsgehirn, am 16. Dezember 1899. 1 m tief vergraben.

Das Experimet wurde ausgeführt am			Verhältnisse, unter denen die Fäulnis vor sich ging	Reaktion	Scheinbare Menge d. Niederschlages	Resultat der Untersuchung d. Niederschlages d. DUSART'sches Verfahren	Anmerkung
Tag	Monat	Jahr					
6	I	1900	20 Tage in Glasgefäfs, luftdicht verschlossen, im Keller	schwach alkalisch	reichlich	Phosphor oder Phosphine nicht nachweisbar	
16	I	1900	30 Tage unter denselben Verhältnissen aufbewahrt	alkalisch	„		
16	I	1900	Reines Kalbsgehirn in Metalldose verwahrt und 1 m tief vergraben	stark alkalisch	„		
16	I	1900	Dasselbe	„	„		
17	I	1900	Reines Gehirn mit Blei gemischt in Blechdose, 1 m tief vergraben	„	„		
17	I	1900	**Reines Kalbsgehirn in Glasgefäfs, mit phosphorhältigem Zn vermengt, 1 m tief vergraben**	„	„		**Die Oberfläche war schimmelig**
17	I	1900	**Reines Kalbsgehirn mit phosphorfreiem Zn vermengt, in Glasgefäfs 1 m tief vergraben**	„	„		
17	I	1900	**In Glasgefäfs Kalbsgehirn mit Emulsion von 2 Zündhölzchenköpfen gemischt 1 m tief vergraben**	„	„		**Kein Phosphorgeruch wahrnehmbar**

Ich vollführte derartige Experimente noch mit Gehirnen von an verschiedenen Krankheiten gestorbenen Menschen, welche Gehirne ich ebenfalls im Keller in einem mit einer Glasglocke zugedeckten Gefäſse faulen lieſs. Auch diese Experimente ergaben mit den bisherigen vollständig übereinstimmende negative Resultate.

Den wichtigsten Teil meiner Arbeit bilden vielleicht jene Experimente, deren Material ich durch verschiedenartige Zerstörung der lebenden Organismen durch Phosphor erhielt. Als Versuchstier wählte ich das Kaninchen und vergiftete es auf verschiedene Weise mit Phosphor. Mit diesen meinen Experimenten wollte ich jene, die vorliegende Frage eventuell bestätigenden oder widerlegenden Veränderungen bestimmen, welche Veränderungen der Phosphor bei im Umfange der Frage in Betracht kommenden verschiedenartigen Vergiftungen im lebenden Organismus hervorzurufen vermag. Diese Experimente widerlegen mit gröſster Bestimmtheit die Voraussetzung, daſs in Vergiftungsfällen Phosphor oder Phosphine im Gehirne mit dem DUSART'schen Verfahren nachweisbar wären. Die Vergiftung der Kaninchen geschah auf verschiedene Art. Die Verschiedenartigkeit bestand aus der Menge des Phosphors, und aus diesem folgend aus der Zeit der Wirkung, dann aus der Art und Weise, wie der Phosphor in den Organismus gelangte. Ich vergiftete Kaninchen per os durch verschiedene Mengen von in reinem Öl gelösten 1 $^0/_0$ Phosphor, in anderen Fällen lieſs ich ebensolches Phosphoröl durch subkutane Injektion in den Organismus gelangen; durch diese Verfahren wollte ich die langsamere oder raschere Resorption des Phosphors und auch das erreichen, daſs derselbe in die einzelnen Organe auf verschiedene Art gelange, welche Umstände bei meinen Experimenten jedenfalls von Wichtigkeit waren, teils wegen den in den Organen eingetretenen verschiedenen Veränderungen, d. h. vom physiologischen, teils die Oxydation des Phosphors betreffend, d. h. vom chemischen Standpunkte aus betrachtet. Von diesen meinen Experimenten geben folgende Tabellen III und IV ein klares Bild.

Nach den Experimenten mit Kaninchen erachtete ich für wichtig jene Experimente zu wiederholen, welche SELMI in genannter Dissertation mit dem Gehirn und der Leber ausführte. Ich vollführte vier Versuche dieser Art, und zwar mit nicht vergiftetem nicht gefaultem, und mit nicht vergiftetem gefaultem Menschengehirne; fernerhin mit dem frischen Gehirne und der Leber eines mit Phosphor akut vergifteten Kaninchens. Aus den Daten ist jene

III. Experimente mit Organen von durch Phosphor vergifteten Kaninchen.

Tag der Vergiftung	Art der Vergiftung	Tag des Experimentes	Die untersuchten Organe	Reaktion	Menge des Niederschlages	Resultat der Untersuchung des Niederschlages durch das Dusart'sche Verfahren	Anmerkung
27./I. 1900	Per os	28./I. 1900	Gehirn	schwach sauer	wenig	Phosphor od. Phosphine nicht nachweisbar	—
27./I. 1900	„	29./I. 1900	„	„	„	„	—
3./II. 1900	„	3./II. 1900	„	„	„	„	—
3./II. 1900	„	3./II. 1900	Leber und Nieren	„	„	Gab schwache Phosphorreaktion	—
3./II. 1900	„	3./II. 1900	Mageninhalt und Gedärme	stark sauer	reichlich	Gab starke Phosphorreaktion	Hatte starken Phosphorgeruch
10./II. 1900	subcutan	10./II. 1900	Gehirn	schwach sauer	wenig	Gab keine Phosphorreaktion	—
10./II. 1900	„	10./II. 1900	Leber	„	Genügend reichlich	„	—
10./II. 1900	„	10./II. 1900	Nieren	schwach alkalisch	wenig	„	—
10./II. 1900	„	10./II. 1900	Lunge und Blut	„	„	„	—
10./II. 1900	„	10./II. 1900	Mageninhalt und Eingeweide	stark alkalisch	viel	„	Phosphorgeruch nicht wahrnehmbar
13./II. 1900	Per os	13./II. 1900	Gehirn	schwach sauer	wenig	„	—
13./II. 1900	„	13./II. 1900	Herz	„	„	„	—
13./II. 1900	„	13./II. 1900	Lunge	„	reichlich	Gab starke Phosphorreaktion	War hier u. da gelbbräunlich gefleckt
13./II. 1900	„	13./II. 1900	Leber	„	„	„	„

IV. Experimente mit Organen von durch Phosphor vergifteten Kaninchen.

Tag der Vergiftung	Art der Vergiftung	Tag des Experimentes	Untersuchte Organe	Reaktion	Menge des Niederschlages	Resultat der Untersuchung des Niederschlages durch das DUSART'sche Verfahren	Anmerkung
13./II. 1900	Per os	13./II. 1900	Nieren	sauer	wenig	Gab keine Phosphorreaktion	—
13./II. 1900	„	13./II. 1900	Mageninhalt und Eingeweide	stark sauer	viel	Gab starke Phosphorreaktion	Hatte starken Phosphorgeruch
22./II. 1900	„	27./II. 1900	Gehirn	schwach sauer	wenig	Gab keine Phosphorreaktion	—
27./II. 1900	„	27./II. 1900	Herz und Blut	„	„	„	—
27./II. 1900	„	27./II. 1900	Lunge	„	viel	Gab starke Phosphorreaktion	War hier und da gelbfleckig
27./II. 1900	„	27./II. 1900	Leber	„	„	„	—
27./II. 1900	„	27./II. 1900	Nieren	sauer	wenig	Gab schwache Phosphorreaktion	—
27./II. 1900	„	27./II. 1900	Mageninhalt und Gedärme	stark sauer	viel	Gab starke Phosphorreaktion	Hatte starken Phosphorgeruch
27./II. 1900	„	6./II. 1900	Gehirn	schwach sauer	wenig	Gab keine Phosphorreaktion	—
27./II. 1900	subcutan	6./II. 1900	Lunge	„	reichlich	Gab schwache Phosphorreaktion	—
5./III. 1900	„	6./II. 1900	Leber	„	„	„	War hier u. da bräunlich gefleckt u. auffallend grofs
5./III. 1900	„	6./II. 1900	Nieren	„	„	Gab keine Phosphorreaktion	—
5./III. 1900	„	6./II. 1900	Herz	„	„	„	—

Thatsache zu ersehen, dafs das nicht vergiftete Gehirn des Menschen, sei es im gefaulten oder nicht gefaulten Zustande, mit Wasser oder Alkohol destillierbare flüchtige Phosphorverbindungen nicht enthält, dagegen aus dem Gehirne und der Leber des mit Phosphor vergifteten Tieres mit Alkohol destillierbare flüchtige Phosphorverbindungen zu erhalten sind.

Die aus den Daten meiner Experimente zu folgernden Resultate kann man in folgendem zusammenfassen: Die mit unvergifteten Gehirnen ausgeführten BLONDLOT-DUSART'schen Versuche widerlegen jene Voraussetzung, wonach faulende phosphorhaltige tierische Substanzen, wie Gehirn u. s. w., solche mit Wasser verflüchtigende Phosphorverbindungen enthielten, welche mit nascierendem Wasserstoff Phosphorwasserstoff erzeugen. Diese Voraussetzung widerspricht selbst SELMI's Äufserung, als er aus dem Gehirne eines durch Phosphor akut vergifteten Individuums flüchtige Phosphine abschied und bemerkt, dafs dabei an den normalen Phosphorgehalt des Gehirns nicht zu denken ist, da diese durch nascierenden Wasserstoff nicht reduzierbar ist. Dieser Voraussetzung widersprechen ferner auch jene Experimente, welche ich mit faulenden und nicht faulenden menschlichen Gehirnen zur Wiederholung der SELMI'schen Experimente ausführte. In diesen beiden Fällen erhielt ich auch keine flüchtigen Phosphine, welcher Umstand offenbar dafür spricht, dafs das Gehirn, sei es in verfaultem oder unverfaultem Zustande, mit Alkohol destillierbare flüchtige Phosphine nicht enthält. Aus meinen Experimenten, die ich mit Organen von auf verschiedene Art vergifteten Kaninchen ausführte, läfst sich folgendes Resultat ableiten.

Ich war nie imstande, durch das BLONDLOT-DUSART'sche Verfahren aus Gehirnen von durch Phosphor vergifteten Kaninchen Phosphor oder Phosphine nachzuweisen, hingegen in Organen des vergifteten Tieres, wie den Magen und den Eingeweiden, aufserdem der Leber, der Lunge und der Nieren, also in blutreichen Organen, wohin der Phosphor direkt gelangt oder indirekt aufgesaugt wird, konnte ich Phosphor in geringeren bis gröfseren Mengen immer nachweisen.

Aus diesen Umständen läfst sich jene Thatsache ableiten, dafs, wenn sich auch im Gehirne eine flüchtige Phosphorverbindung bildet, selbe nicht mit Wasser sondern mit Alkohol destillierbar ist, die BLONDLOT-DUSART'sche Reaktion nicht zeigt, das heifst durch gerichtlich-chemisches Verfahren nicht nachweisbar ist. Betrachten wir die Sache vom physiologischen Standpunkte aus, so bekräftigt

sich nur noch die obige Erklärung. Denn wenn wir bedenken, in welch aufserordentlich fein verteiltem Zustande der eingegebene Phosphor in den Magen, in die Gedärme, im Wege der Blutgefäfse in immer kleinere Mengen verteilt in die übrigen Organe gelangt, weiter, wenn wir den bedeutenden Gehalt des Blutes an locker gebundenem Sauerstoff, und den wichtigsten Umstand, die rasche Oxydierbarkeit des Phosphors in Betracht ziehen, so müssen wir nunmehr die durch viele experimentelle und theoretische Daten unterstützte Thatsache anerkennen, dafs der Phosphor, bis derselbe in das Gehirn, gelangen kann, schon in solchem Mafse oxydiert ist, dafs er mit dem Blondlot-Dusart'schen Verfahren nicht nachweisbar ist. Daher müssen wir bei gerichtlich-chemischen Verfahren wie bisher so auch fernerhin den Phosphor als Gift dort suchen, wohin er in gröfster Menge und unmittelbar gelangt.

Wenn man endlich das aus meiner Arbeit abzuleitende Resultat in kurzem zusammenfafst, so kann mit ruhigem Urteil ausgesprochen werden, dafs unser in das Blondlot-Dusart'sche Reaktion gesetztes Vertrauen selbst in gerichtlich-chemischen Fällen nicht für erschüttert betrachtet werden kann, dafs dieselbe sogar in Anbetracht der aufserordentlichen Empfindlichkeit dieser Verfahren zum Nachweis des Phosphors als Gift immer mit Verläfslichkeit zu benützen ist, vorausgesetzt, dafs derselbe überhaupt noch nachweisbar ist. —

Meine Untersuchung führte ich im II. chemischen Institute der königl. ungarischen Universität aus.

Herr Universitätsprofessor Béla v. Lengyel begleitete meine Arbeit mit seinem freundlichen Interesse und unterstützte mich mit aneifernden Ratschlägen, wofür ich mich angenehm verpflichtet fühle, ihm auch an dieser Stelle meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.

Budapest, II. chem. Institut der königl. ungarischen Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1900.

Zur Kenntnis der Hyperborate.

Erwiderung an Herrn Tanatar.

Von E. J. Constam und J. Cora Bennett.

Die Entgegnung des Herrn Tanatar[1] auf unsere „Notiz zur Konstitution der Hyperborate“[2] nötigt uns zu folgender Erwiderung: In jener Notiz haben wir mitgeteilt, dafs es uns gelungen sei, durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit bei 0° von Lösungen des Natriumperborates die Überborsäure als eine zweifellos einbasische Säure zu charakterisieren.[3] Herr Tanatar behauptet nun, er habe diese Auffassung bereits früher thermochemisch begründet. Dies beruht auf einem Irrtum. Was er thermochemisch beweisen wollte, war, dafs sich die Hyperborate nicht wie Verbindungen von Peroxyden, sondern wie Salze einer schwachen Säure verhalten.[4] Über die Basizität dieser Säure jedoch konnten die Versuche des Herrn Tanatar — Bestimmung der Differenzen der Zersetzungswärmen des Natrium- und des Ammoniumhyperborates mit Schwefelsäure — keinen Aufschlufs geben.

Ferner bleibt Herr Tanatar dabei, dafs bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Orthoboraten Perborate, wenn auch in geringer Menge, gebildet werden. Wir möchten Herrn Tanatar nur anempfehlen, eine so aufserordentlich verdünnte Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, wie sie bei der Elektrolyse einer Orthoboratlösung entsteht, auf Borax- und Natronlauge einwirken zu lassen, und er wird sich selbst davon überzeugen, dafs dabei keine Spur von Natriumhyperborat erhalten wird.

[1] *Z. anorg. Chem.* **26**, 345.
[2] *Z. anorg. Chem.* **25**, 265.
[3] *Z. anorg. Chem.* **25**, 268.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **26**, 134.

Zürich, am 21. Januar 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Januar 1901.

Litteraturübersicht.

Anorganische Chemie.

Ammoniumbromid und das Atomgewicht des Stickstoffes, von A. SCOTT. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 204—205.)

STAS hat das Äquivalentgewicht des Ammoniumbromids zu 98.032 gefunden, während der Verfasser 97.996—98.003 findet (Sauerstoff = 16). Das Atomgewicht des Stickstoffes wäre dann 14.010 anstatt 14.046. Das stimmt viel besser mit der Zahl, die sich aus dem Dichteverhältnis Sauerstoff: Stickstoff = 16 : 14.003 berechnet. *F. W. Küster.*

Über ein lösliches Wismutphosphat, von C. MONTEMARTINI u. U. EGIDI. (*Gazz. chim.* **30**, II, 421—446.)

Über Verbindungen von Wismutsalzen mit einigen organischen Basen, von C. MONTEMARTINI. (*Gazz. chim.* **30**, II, 493—494.)

Über die Kupferselenide, von FONZES-DIACON. (*Compt. rend.* **131**, 1206—1208.)

Die elektrolytische Ausfällung von metallischem Blei aus Lösungen und die Bleischwammbildung, von L. GLASER. (*Zeitschr. Elektrochem.* **7**, 365—369; 381—386.)

Der Verfasser hat die Bedingungen studiert, unter denen Blei sich in gut zusammenhängender Schicht metallisch an der Kathode abscheidet. Es hat sich ergeben, dafs das sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung möglich ist. *F. W. Küster.*

Über einige Thalliumchlorobromide, von V. THOMAS. (*Compt. rend.* **131**, 1208—1211.)

Über die Spektren des Samariums und des Gadoliniums, von EUG. DEMARÇAY. (*Compt. rend.* **131**, 995—998.)

Über Eisennitrid, von G. J. FOWLER. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 209 bis 210.)

Das Eisennitrid Fe_2N entsteht, wenn Ammoniak in der Hitze auf fein verteiltes Eisen, auf Eisenchlorür, auf Eisenbromür oder auf Eisenamalgam einwirkt. Mit Säuren liefert es Ferrosalz, Ammoniumsalz und Wasserstoff. *F. W. Küster.*

Die Bildungswärme und Konstitution des Eisennitrits, von GILBERT JOHN FOWLER und PHILIP J. HARTOG. (*Proceed. Chem. Soc.* **16**, 210—211.)

Die Lösungswärme des Nitrids in verdünnter Schwefelsäure wurde zu +81.56 cal. gefunden, woraus sich die Bildungswärme zu +3.04 cal. berechnet. Die Verfasser halten es danach für wahrscheinlich, dafs die Konstitutionsformel des Eisennitrids die folgende sei(!)

$$\begin{matrix} Fe \\ | \\ Fe \end{matrix} \rangle N-N \langle \begin{matrix} Fe \\ | \\ Fe \end{matrix} .$$

F. W. Küster.

Einwirkungen von Wasserdampf und von Mischungen von Wasserstoff und Wasserdampf auf Molybdän und seine Oxyde, von MARCEL GUICHARD. (*Compt. rend.* **131**, 998—1001.)

Untersuchung über Urannitrat, von OECHSNER DE CONINCK. (*Compt. rend.* **131**, 1219—1220.)

Bücherschau.

Grundlinien der anorganischen Chemie, von WILHELM OSTWALD. 795 Seiten mit 122 Textfiguren. Preis gebunden in Ganzleinen 16 M., in Halbfranz 18 M. (Leipzig, W. ENGELMANN, 1900.)

Seit Jahren waren Anzeichen dafür vorhanden, daſs OSTWALD sich mit der Abfassung eines Lehrbuches der anorganischen Chemie beschäftige; denn so ins Einzelne gehende Angaben über die Anforderungen, welche man an ein derartiges Buch zeitgemäſs stellen müsse, wie sie OSTWALD anläſslich der Besprechung anderer denselben Gegenstand behandelnder Lehrbücher zu machen pflegte, waren nur erklärlich durch die Annahme, daſs er diesen Anforderungen gerecht zu werden selbst bestrebt war. Das Buch kam deshalb nicht überraschend, aber, wenn der Referent von sich auf Andere schlieſsen darf, es wurde mit solcher Spannung erwartet, wie wohl selten ein derartiges Werk. Mit den Ansichten OSTWALD's über die Anforderungen, welche man an ein modernes Lehrbuch der anorganischen Chemie zu stellen habe, war die chemische Welt ja aus seinen zahlreichen, diesbezüglichen, gelegentlichen Äuſserungen schon lange bekannt, man durfte erwarten, daſs seine Arbeit mit den üblichen, auf hunderterlei Weise möglichst wenig variierten kaum eine Ähnlichkeit aufweisen würde, man durfte auf das Höchste gespannt sein auf die Lösung der so oft von ihm bezeichneten Aufgabe. Jetzt liegt sie vor uns.

Schon von auſsen ist das Buch sofort als einer der immer zahlreicher werdenden „OSTWALD's" zu erkennen: der helle, mehr geschmackvolle als praktische Leinenband mit modernem Aufdruck und rotem Schnitt. Bei flüchtigem Blättern in dem Bande kommt man nicht leicht auf den Gedanken, ein Lehrbuch der anorganischen Chemie vor sich zu haben, denn es sieht hier so ganz anders aus, als man es sonst gewöhnt ist und deshalb erwartet. Man sieht nicht die groſse Zahl hervortretend gedruckter Namen und Formeln von Verbindungen, auch nicht die zahlreichen Umsetzungsgleichungen und Strukturformeln, ebenso nicht die altgewohnten Abbildungen altehrwürdiger und z. T. veralteter Apparate.

Noch gröſsere Unterschiede findet man bei der eingehenden, für den Anfänger wohl nicht immer ganz leichten Lektüre des Buches. Die übliche, die mehr oder weniger brauchbaren Theorien vorwegnehmende Einleitung fehlt natürlich. Der pädagogisch einzig richtige Grundsatz,

allgemeine Erörterungen und theoretische Darlegungen immer erst da zu bringen, wo sich an der Hand von Thatsachen von selbst ein Bedürfnis nach ihnen einstellt, ist streng und mit grofsem Geschick durchgeführt. Dadurch bekommt die ganze Darstellung etwas sehr Anregendes und Frisches, was sich gar nicht erreichen läfst, wenn einerseits die grauen Theorien, andererseits die trockenen Thatsachen gesondert aufgezählt werden. Der Lesende wird von vornherein mit den gegenwärtigen Anschauungen und Kenntnissen der theoretischen Chemie bekannt und vertraut gemacht, er lernt nicht etwa erst, wie es sonst wohl noch üblich ist, ältere, vielfach unzulängliche Vorstellungen kennen, um später erst, in einer Extravorlesung über „theoretische Chemie" zu erfahren, dafs schon weit zweckmäfsigere Vorstellungen über eben jene Thatsachen entwickelt worden sind, die ihm aber früher als „zu schwierig" vorenthalten wurden. Eine notwendige Folge dieser Thatsache ist, dafs das Buch an seine Leser in Bezug auf Vorkenntnisse und wissenschaftliche Befähigung weit gröfsere Anforderungen stellt, als andere Lehrbücher dies zu thun pflegten. Leider findet sich ja gerade unter den Chemie Studierenden immer noch sehr viel minderwertiges Material, so mancher, der in der Schule nicht recht vorwärts kommen konnte, geht zur Universität, indem er sich mit dem Einjährigen-Zeugnis begnügt, da er ja „blofs Chemie" studieren will. Für solche junge Leute ist das Buch von Ostwald nicht geeignet, die mögen sich an solche Bücher halten, in denen ihnen das Geheimnis der Zehnerpotenzen enträtselt wird und wo sie sich nicht mit dem Massenwirkungsgesetz, der Phasenregel und ähnlichen geheimnisvollen Dingen den Kopf zu zerbrechen brauchen.

Wenn man die Ostwald'schen „Grundlinien" durchblättert, kommen naturgemäfs auch Gedanken darüber, ob sich das Buch denn auch wirklich als Lehrbuch für den Unterricht eignet. Es dürfte nur eine Stimme herrschen, dafs das Buch mit gröfstem Nutzen und Genufs von jedem gelesen werden wird, der schon über mehr oder weniger ausgedehnte Kenntnisse in der Chemie verfügt, womit jedoch noch keineswegs gesagt ist, dafs es auch für den Anfängerunterricht brauchbar ist. Obwohl der Referent, wie bekannt, überzeugtester Anhänger der ganzen Ostwald'schen Richtung ist, so hat er doch lange geschwankt, ob diese Frage mit Ja oder mit Nein zu beantworten ist. Schliefslich hat er sich, nach sorgfältigen Studien und reiflicher Überlegung, für das Ja entschieden und sofort die Probe auf die Richtigkeit dieser Antwort gemacht: ich habe in diesem Semester die Ostwald'schen „Grundlinien" meiner Vorlesung über anorganische Chemie zu Grunde gelegt, und jetzt, nachdem ich seit mehr als 3 Monaten in engster Anlehnung an das Buch lese, freue ich mich, dafs ich den Versuch gewagt habe. Hierzu mufs ich allerdings bemerken, dafs ich schon im Jahre vorher die anorganische Chemie ganz anders vortrug, als es sonst zu geschehen pflegt. Von meinem Vorgänger

übernahm ich drei getrennte Hauptvorlesungen: anorganische Experimentalchemie in üblicher Umgrenzung, theoretische Chemie und analytische Chemie. Ich habe sofort diese drei Vorlesungen in eine einzige große Hauptvorlesung verschmolzen, in welcher ich durch zwei Semester hindurch in wöchentlich sechsstündigem Vortrage alles das in organischer Verbindung zu bringen suche, was der junge Chemiker aus der anorganischen Experimentalchemie, der sogenannten theoretischen Chemie und von den theoretischen Grundlagen der analytischen Chemie wissen soll. Durch diese Verflechtung werden zahlreiche Wiederholungen vermieden, alles kommt in zwangloser Folge da, wo sich ein Bedürfnis dafür herausstellt, die Darstellung wird abwechslungsvoller und dadurch fesselnder. Mit den Erfolgen dieser Änderung bin ich sehr zufrieden gewesen. In ganz derselben Weise bringt ja nun auch Ostwald den Stoff der ganzen anorganischen Chemie, einschliefslich der allgemeinen und theoretischen analytischen Chemie in seinen „Grundlinien“ zur Darstellung — und das mag auch der Grund sein, dafs ich mich schneller und inniger mit dem Buche befreundet habe, als es dem Anscheine nach bei der Mehrzahl der Fachgenossen bis jetzt der Fall gewesen ist.

An dem Buche wird natürlich vieles getadelt werden, das meiste mit Unrecht, manches wohl aber auch mit Recht. So wird man sagen, dafs in der Darstellung über dem Hervorheben der grofsen, allgemeinen Gesichtspunkte und Gesetzmäfsigkeiten die „eigentliche“ Chemie oft allzu schlecht weggekommen ist. Gar vieles von dem, was auch der Anfänger in der Chemie durchaus kennen und wissen soll und mufs, findet sich auch ungenügend oder gar nicht angegeben. So ist z. B. das, was über die „Flamme“, besonders die „Bunsenflamme“, mitgeteilt wird (S. 419), viel zu dürftig, über diese aber mufs der Anfänger ganz besonders gründlich unterrichtet werden, da er sich ihrer ja täglich, von den ersten Versuchen an, bedient. Er kann das aber nur mit vollem Verständnis thun, wenn er sie ganz gründlich verstanden hat, was ja an der Hand der zahlreichen, über die Flamme ausgearbeiteten Vorlesungsversuche leicht zu erreichen ist. Weiter hat der Referent z. B. vergebens nach der Erklärung des Begriffes „Entflammungstemperatur“ gesucht, im — leider überhaupt recht unvollständigen — Register fehlt das Wort „Gasometer“ (Gashalter) und im Text die Erklärung dieses gerade in den ersten Vorlesungen so oft gebrauchten Apparates. Als weiteres Beispiel für allzu kurze Darstellung mag der Bleikammerprozefs (S. 294) genannt werden. Dieser technisch wichtigste aller chemischen Prozesse hätte wohl eine etwas eingehendere Darstellung verdient. Hier wäre die geeignete Stelle gewesen, dem Anfänger einen Begriff davon zu geben, welche Gesichtspunkte in der Technik von ausschlaggebender Bedeutung sind, welcher Scharfsinn aufgewendet worden ist, um solche Prozesse möglichst rationell durchzuführen. Derartiges soll deshalb schon nicht vollständig den technischen

Spezialkollegs überlassen bleiben, weil ein grofser Bruchteil unserer Zuhörer in der anorganischen Chemie niemals solche Spezialkollegs hören. — Des weiteren wird man einen leicht zu beseitigenden Mangel darin sehen, dafs dem Buche keine einzige Spektraltafel beigegeben ist.

Durch die zuletzt gemachten Beanstandungen hat der Referent zeigen wollen, in welcher Richtung das Buch seiner Ansicht nach für die hoffentlich bald erforderlich werdende zweite Auflage zu ergänzen und zu erweitern ist. In folgendem soll nun noch auf einige Kleinigkeiten hingewiesen werden, die dem Referenten bei der Lektüre und bei der täglichen Benutzung des Buches aufgefallen sind. Auf manche derselben wurde ich auch durch meine Assistenten und Praktikanten aufmerksam gemacht, die, wie ich zu meiner grofsen Freude beobachtet habe, das Buch wegen seiner fesselnden Darstellung allen anderen vorziehen. Sie schätzen, wie mir einer derselben sagte, die „Grundlinien" auch nicht zum wenigsten deshalb, weil man aus ihnen gewissermafsen als Zugabe noch so manches Wertvolle lernt, „was eigentlich gar keine Chemie ist".

Wenn (auf S. 123; 170 u. s. w.) ein Joule mit j bezeichnet wird, so ist es gegen die Regeln und unzweckmäfsig, ein Kilojoule mit J zu bezeichnen. Man sollte dafür nach Analogie von g und kg schreiben j und kj, dann wäre auch die mögliche Verwechslung mit J = Jod vermieden.

Auf S. 125 ist gesagt, man habe die „physikalischen" Zustandsänderungen überflüssigerweise von den chemischen getrennt. Demnach wären die verschiedenen Formarten eines Stoffes streng genommen chemisch verschiedene Stoffe. Läfst man das gelten und wendet die auf S. 45 gegebene Definition vom „Element" an, so erhält man viel mehr als 70 bis 80 Elemente. Auch sollte man erwarten, dafs Eis, Wasser und Wasserdampf als chemisch verschiedene Stoffe im Sinne der Phasenregel drei Bestandteile darstellen müfsten, was sie aber nicht thun.

In die Ausdrücke für Dichte und Räumlichkeit des Sauerstoffs auf S. 80 würde wohl zweckmäfsig T für t eingeführt. Nach den Darlegungen auf S. 73 und 74 hätte man das erwarten sollen. Die Angabe auf S. 121, dafs der amorphe Zustand fast nur bei Gemengen vorkomme, wird sich kaum aufrecht erhalten lassen. Wie unendlich viele organische Substanzen erstarren beim Abkühlen im Schmelzpunktröhrchen zu klaren Gläsern; dafs sie aber nicht etwa durch Zersetzung entstandene Gemenge sind, erkennt man daran, dafs sie durch Impfen schnell wieder krystallisieren und dann unveränderten Schmelzpunkt zeigen. Dasselbe gilt für den Satz auf S. 122 „überkaltetes Wasser kann die verschiedenartigsten Störungen erleiden, ohne zu erstarren, und reagiert nur auf Berührung mit Eis"; denn es reagiert auch auf Schütteln u. dergl. — Auf S. 143 Zeile 17 von oben ist „einem Raumteile" zu streichen.

Der Angabe auf S. 197, dafs Sauerstoff und Ozon die gleiche chemische

Zusammensetzung haben, wird man entgegenhalten, dafs die Zusammensetzung des ersteren durch die Formel O_2, die des letzteren durch die Formel O_3 wiedergegeben werde. — — —

Dem Verleger würde man für Verwendung besser geleimten Papieres für die zweite Auflage dankbar sein, denn das jetzt benutzte Papier läfst die Tinte auslaufen. — — —

Wenn der Referent sein Urteil über die „Grundlinien der anorganischen Chemie" in wenig Worten zusammenfassen soll, so steht er nicht an, dem Buche eine epochemachende Bedeutung für die Lehrbuchschreibung und den Unterricht im Gebiete unserer Wissenschaft zuzuschreiben. Es ist aber zu erwarten, dafs dieser weitgehende Einflufs vorderhand nicht in Erscheinung treten wird, was jedoch auf Umstände zurückzuführen ist, die aufserhalb des Buches zu suchen sind. *F. W. Küster.*

Ad. Stöckhardt's Schule der Chemie oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung insbesondere für angehende Apotheker, Landwirte, Gewerbetreibende u. s. w. 20. Aufl., bearbeitet von Prof. Dr. Lassar-Cohn in Königsberg i. Pr. 844 Seiten mit 197 eingedruckten Abbildungen und einer farbigen Spektraltafel. Preis 7 M., geb. 8 M. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1900.)

Da die letzte, die 19. Auflage des Buches schon im Jahre 1881 erschienen war, so mufste der Herausgeber der 20. Auflage naturgemäfs sehr weitgehende Umarbeitungen vornehmen. Er ist bestrebt gewesen, dem Buche seine Haupteigentümlichkeit zu wahren, nämlich nichts bei dem Leser vorauszusetzen, namentlich nicht dasjenige Allgemeinwissen, welches die höheren Schulen zu übermitteln pflegen. Dafs der Herausgeber grofses Geschick für populäre Darstellung, die auf Wissenschaftlichkeit keinen Anspruch macht, hat, das hat er schon wiederholt bewiesen, er dürfte also der geeignete Bearbeiter für ein Buch mit den auf dem Titelblatt angegebenen Zwecken sein. — Die in dem Buche benutzten Atomgewichte sind die internationalen, auf Sauerstoff gleich 16 bezogenen. Es soll das besonders anerkannt und hervorgehoben werden, da der Verfasser noch vor kurzem sehr lebhaft mit allerdings sehr sonderbaren Gründen für Sauerstoff gleich 15.88 eintrat. *F. W. Küster.*

Über die praktische Bedeutung chemischer Arbeit, von Dr. Julius Schmidt, Privatdozent an der kgl. technischen Hochschule in Stuttgart. 63 Seiten. Preis 1.60 M. (Stuttgart, Ferdinand Enke, 1900.)

Das vorliegende Büchlein ist aus einer Antrittsvorlesung entstanden und macht dementsprechend keinen Anspruch darauf, den behandelten Gegenstand vollständig zu erschöpfen. Die Darstellung ist so gehalten, dafs ihr auch der Nichtfachmann zu folgen vermag. Hierdurch erscheint das Heft recht geeignet, auch in weiteren Kreisen die gegenwärtige Be-

deutung der Chemie für unser ganzes Volksleben ins rechte Licht zu stellen. Es ist zu wünschen und zu hoffen, dafs die Wirkung in dieser Richtung nicht ausbleibt. *F. W. Küster.*

Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit, von Dr. H. Wichelhaus, Geheimer Regierungsrat Professor und Direktor des Technologischen Institutes der Universität zu Berlin. Zweite, durch Nachträge ergänzte Ausgabe. 59 Seiten, Preis 80 Pf. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1900.)

Wie aus dem Titel zu ersehen, behandelt dieses Buch denselben Gegenstand wie das vorhergehende, jedoch mit dem Unterschiede, dafs hier nicht nur eine Auswahl getroffen, sondern vielmehr das ganze Gebiet behandelt wurde.

Die Schrift verfolgt einen ganz besonderen Zweck. Die Chemie hat sich gegenwärtig zu einem Umfange entwickelt, dafs die an unseren Universitäten vorhandenen Lehrkräfte und Lehrmittel bei weitem nicht mehr genügen, den Unterricht des Gesamtgebietes in angemessener Weise zu erteilen. Das ist schon oft betont worden und wird auch allgemein anerkannt. Dafs die immer wiederkehrende Forderung von Ordinariaten und Instituten für anorganische und technische Chemie trotz Versicherung besten Willens auf Seite der mafsgebenden Stellen unerfüllt bleibt, liegt lediglich daran, dafs die erforderlichen Mittel von der für diese mafsgebenden Stelle nicht zur Verfügung gestellt werden. Wichelhaus erbringt nun durch Zahlen klipp und klar den unwiderleglichen Beweis, dafs hier eine ganz falsche Sparsamkeit vorliegt, denn alles, was seit Liebig's Zeiten für die Chemie aufgewendet worden ist, hat sich tausendfältig gelohnt, die Staatsgelder können nicht besser angelegt werden, als wenn sie im Interesse der Chemie, zu ihrer weiteren Förderung und Hebung durch Ausgestaltung und Vertiefung des Unterrichtes verwendet werden.

Weiter bekommt jeder, der die Schrift liest, eine klare Vorstellung von dem weitgreifenden Einflusse unserer Wissenschaft, und diejenigen, welche sich selbst chemisch beschäftigen, einen Hinweis auf die Gebiete, deren Bearbeitung sich gelohnt hat und lohnen wird. *F. W. Küster.*

Salzbergbau und Salinenkunde, von F. A. Fürer, Königlich Preufsischer Bergrat und Salinendirektor zu Dürrenberg. 1124 Seiten mit 347 Abbildungen und 2 Karten. Preis 36 M., geb. 38 M. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1900.)

Schon seit längerer Zeit hatte sich in salinistischen Kreisen der Wunsch nach einem neuen Werke über Salinenkunde bemerkbar gemacht. Das gab zur Ausarbeitung des vorliegenden, grofs angelegten Werkes Veranlassung. Dasselbe ist der Hauptsache nach eine Neubearbeitung der allbekannten, von Bruno Kerl verfafsten und im Jahre 1868 erschienenen

Salinenkunde. Als Grundlage diente der Abschnitt „Kochsalz" in MUSPRATT's technischer Chemie vom Jahre 1896, dessen Verfasser FÜRER und OCHSENIUS waren. Es braucht als selbstverständlich kaum hervorgehoben zu werden, dafs die Fortschritte der Technik bis zur Gegenwart Berücksichtigung fanden. Seinem ganzen Charakter nach ist das grofse, mit trefflichen Abbildungen reich ausgestattete Werk ein systematisches Sammelwerk, zu dem die hervorragendsten Fachleute der Gegenwart direkt und indirekt ihre Beiträge geliefert haben. Es steht zu erwarten, dafs dasselbe nicht nur dem angehenden, sondern auch dem schon im Fache thätigen Salinisten willkommene Belehrung, Auskunft und Anregung bieten wird.

F. W. Küster.

Übersichtskarte der Salzbergwerke und Salinen nebst Erläuterungen, von F. A. FÜRER, Kgl. Preufsischer Bergrat und Salinendirektor zu Dürrenberg. Preis 1 M. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & SOHN, 1900.)

Die vorliegende Karte ist ein Sonderabdruck aus dem vorstehend besprochenen Werke. In die Karte, der eine 12 Seiten umfassende Zeichenerklärung mit alphabetischem Verzeichnis beigegeben ist, sind nicht nur alle deutschen und österreichischen Salzbergwerke, Salinen (in und aufser Betrieb) und Soolbäder, sondern auch alle erfolgreichen und erfolglosen Bohrungen nach Salz eingetragen, so dafs dieselbe ein vorzügliches Orientierungsmittel für alle Salinisten, Studierenden und Praktiker darstellt.

F. W. Küster.

Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien, von A. LEDEBUR, Geheimer Bergrat und Professor an der Kgl. Bergakademie zu Freiberg i. S. Fünfte, neu bearbeitete Auflage. 119 Seiten mit 21 in den Text eingedruckten Abbildungen. Preis 3 M. (Braunschweig, FRIEDR. VIEWEG & SOHN, 1900.)

Der Leitfaden von LEDEBUR ist so bekannt und so verbreitet, und er erfreut sich einer so allgemeinen Wertschätzung, dafs es genügen wird, auch an dieser Stelle auf das Erscheinen der fünften, wesentlich verbesserten Auflage hinzuweisen. *F. W. Küster.*








U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236402
QD1
Z37
v.26
93793

